

А.Н. Маркин, Р.Э. Низамов, С.В. Суховерхов

НЕФТЕПРОМЫСЛОВАЯ ХИМИЯ

ПРАКТИЧЕСКОЕ РУКОВОДСТВО



**Владивосток
Дальнаука**



SHIMADZU

ПРОДУКЦИЯ КОРПОРАЦИИ «ШИМАДЗУ» Д

Корпорация «Шимадзу» – мировой лидер в разработке и производстве высокотехнологичного оборудования. В течение многих лет компания предлагает комплексные решения для лабораторий, оснащенных спектрометрами и хроматографами «Шимадзу».

**Рентгенофлуоресцентные
энергодисперсионные
спектрометры EDX-720 и EDX-800**



Экспресс-анализ нефтепродуктов
на содержание серы и других элементов

**Атомно-абсорбционные
спектрофотометры
AA-6200 и AA-7000**



Определение металлов в нефти и топливных
остатках по ASTM D 5863-95, в нефтяном пеке
по ASTM D 5056-90

**Спектрофотометры для работы
в УФ и видимом диапазонах
спектра UV-1800 и UV-2600**



Определение концентрации ингибиторов соле-
отложений и коррозии в водной фазе продукции
скважин нефтяных месторождений. Определение
содержания нафталиновых углеводородов
по ГОСТ 17749-72, ASTM D 1840; определение
фосфора в бензине по ASTM D 3231

**Жидкостный хроматограф
LC-20 Prominence**



Анализ полициклических и ароматических
углеводородов в дизельном топливе
в соответствии с EN 12916

Широкая сеть официальных представительств гарантирует нашим клиентам полную м

Москва

119049, 4-ый Добрынинский пер., 8, БЦ «Добрыня»,
оф. С13-01, тел.: (495) 989-13-17, ф.: (495) 989-13-19;
e-mail: smo@shimadzu.ru

Санкт-Петербург

190000, наб.р.Мойки, 58, БЦ «Мариинский», оф. 302,
тел.: (812) 320-86-91, тел./ф.: (812) 325-72-61;
e-mail: spo@shimadzu.ru

ДЛЯ НЕФТЕГАЗОВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

технологического спектрального, хроматографического и масс-спектрометрического
для нефтегазовой промышленности на базе современных высокопроизводительных

Система двумерной газовой хроматографии/хроматомасс-спектрометрии MDGC-2010



Анализ оксигенатов в бензине и других нефтепродуктах в соответствии с ASTM D 4815-99

Система для анализа нефтепродуктов методом имитационной дистилляции на базе газового хроматографа GC-2010Plus



Анализ распределения углеводородных фракций нефти по температурам кипения в соответствии с ASTM D 86, ASTM D 1160

Система для анализа нефтепродуктов и расчёта группового углеводородного состава по методу PONA



Разделение компонентов бензина и других нефтепродуктов, идентификация пиков, классификация их по классам углеводородов

Система для детального анализа газов на базе газового хроматографа GC-2014



Анализ неорганических газов и газообразных углеводородов в соответствии с ASTM D 1945, ASTM D 3588, GPA-2261

ую методическую и сервисную поддержку:

Владивосток
690091, ул. Адмирала Фокина, 20, 4 этаж, оф. 404,
тел.: (423) 243-12-32, ф.: (423) 243-12-23;
e-mail: svl@shimadzu.ru

*НЕ УЧИТЕ МНОГО, НЕ УЧИТЕ МАЛО,
А УЧИТЕ СРЕДСТВЕННО.*

Академик А.Н. Крылов

ESTABLISHMENT OF THE RUSSIAN ACADEMY OF SCIENCES
INSTITUTE OF CHEMISTRY
FAR EASTERN BRANCH RAS

A.N. Markin, R.E. Nizamov, S.V. Sukhoverkhov

**PRODUCTION CHEMISTRY:
Guidance Manual**



Vladivostok
Dalnauka
2011

УЧРЕЖДЕНИЕ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
ИНСТИТУТ ХИМИИ
ДАЛЬНЕВОСТОЧНОГО ОТДЕЛЕНИЯ РАН

А.Н. Маркин, Р.Э. Низамов, С.В. Суховерхов

**НЕФТЕПРОМЫСЛОВАЯ ХИМИЯ:
практическое руководство**



Владивосток
Дальнаука
2011

УДК 622.276 + 620.193 + 661.17 + 543.6

Маркин А.Н., Низамов Р.Э., Суховерхов С.В. **Нефтепромысловая химия: практическое руководство.** Владивосток: Дальнаука, 2011. – 288 с.
ISBN 978-5-8044-1246-4

Книга посвящена актуальным задачам нефтепромысловой химии, связанным с добычей, транспортировкой и первичной подготовкой нефти. В книге впервые обобщены и объяснены с научной точки зрения основные проблемы, возникающие при добыче и транспортировке сырой нефти, а также при ее первичной подготовке, которые могут быть решены путем применения химических реагентов. Изложены пути и методы решения этих проблем, даны практические рекомендации по выбору необходимых реагентов нефтепромысловой химии.

Книга будет полезна для специалистов, связанных с добычей, транспортировкой и первичной подготовкой нефти, работников научно-исследовательских институтов и промышленных предприятий, занимающихся разработкой и производством реагентов нефтепромысловой химии, и может быть рекомендована в качестве учебного пособия для студентов нефтехимических и химических вузов.

Markin A.N., Nizamov R.E., Sukhoverkhov S.V. **Production Chemistry: guidance manual.** Vladivostok: Dalnauka, 2011. – 288 p.

The book addresses to day-to-day topics of production chemistry, related to crude oil production, transportation and processing. The book summarizes and scientifically clarifies for the first time the main problems occurring during crude oil production, transportation and processing that can be resolved by applying chemical technologies. Approaches and methods to resolve these problems and practical recommendations for the choosing proper chemicals are provided.

The book is useful for the specialists involved in crude oil production, transportation and processing, and for specialists of scientific research institutes involved in development of production chemistry reagents and their manufacturing. It can be also recommended to students of petrochemical and chemical institutes.

Рецензент

д.т.н. профессор А.Н. ГУЛЬКОВ

ISBN 978-5-8044-1246-4

© Маркин А.Н., Низамов Р.Э.,
Суховерхов С.В., 2011

© Дальнаука, редакционно-
издательское оформление, 2011

От авторов

Нефтепромысловая химия – это наука о причинах и методах предотвращения и устранения проблем, возникающих при добыче, транспортировке и первичной подготовке нефти и газа. Вопросы, решаемые нефтепромысловой химией, находятся на стыке нефтехимии, аналитической, физической и коллоидной химии, а также ряда инженерных дисциплин. Как самостоятельное научное направление она сформировалась в последние годы. В частности, за рубежом были опубликованы книги Malcolm A. Kelland «Oil field chemicals» [2003], «Production Chemicals for the Oil and Gas Industry» [2009], Tarek Ahmed «Working Guide to Reservoir Rock Properties and Fluid Flow» [2009], Johannes Karl Fink «Petroleum Engineer's Guide to Oil Field Chemicals and Fluids» [2011] и Bernt Aadnoy and Reza Looyeh «Petroleum Rock Mechanics: Drilling Operations and Well Design» [2011].

В 2003 г. в России авторами была опубликована книга А.Н. Маркина, Р.Э. Низамова «CO₂-коррозия нефтепромыслового оборудования». В ней были рассмотрены физико-химические особенности нефтепромысловых систем, в которых коррозия протекает по углекислотному механизму, описаны модели углекислотной коррозии, предложен механизм развития мейза-коррозии. Кроме этого, были описаны основные классы ингибиторов коррозии и способы их воздействия на коррозионный процесс, даны рекомендации по выбору ингибиторов коррозии для защиты конкретного вида оборудования, изложены экономические аспекты защиты трубопроводов ингибиторами коррозии, показаны преимущества и недостатки различных методов коррозионного мониторинга в добывающих скважинах и на трубопроводах систем сбора нефти. В переработанном и дополненном виде эти материалы вошли в новую книгу.

Предлагаемая вашему вниманию книга – это попытка обобщить и теоретически объяснить основные проблемы, возникающие при добыче, транспортировке и первичной подготовке нефти, наиболее характерные для месторождений России и стран СНГ. Книга разбита на пять глав, каждая из которых посвящена определенной проблеме: асфальтосмолопарафиновым отложениям; солям, содержащимся в попутно добываемой воде, и проблемам, связанным с их отложениями; коррозии нефтепромыслового оборудования и методам борьбы с ней; водонефтяным эмульсиям и реагентам-деэмульгаторам; другим проблемам, решаемым с помощью реагентов нефтепромысловой химии, в частности противотурбулентным присадкам, поглотителям кислорода и сероводорода.

Для того чтобы решить какую-либо проблему, необходимо знать ее причину. Поэтому в книге значительное внимание уделено аналитическим методам, ис-

пользуемым для выявления причины возникновения проблемы. Так как книга — это практическое руководство, то детально рассмотрены методы и способы решения проблем, возникающих при добыче, транспортировке и первичной подготовке нефти с помощью химических реагентов. В приложениях приведены основные уравнения, таблицы и методики анализа, необходимые для работы специалистам, занимающимся нефтепромысловой химией.

Надеемся, наша книга будет интересна и полезна широкому кругу специалистов нефтегазовой отрасли, а также студентам химических и нефтехимических вузов.

Авторы выражают благодарность компании «Bruker» и корпорации «Shimadzu» за финансовую поддержку, оказанную при издании книги.

Список сокращений

АСПО	– асфальтосмолопарафиновые отложения
ТНKP	– температура начала кристаллизации парафинов
WAT	– Wax Appearance Temperature
ASTM	– стандарты американского общества ASTM (American Society for Testing and Materials (ASTM International))
ГЖХ	– газо-жидкостная хроматография
ПИД	– пламенно-ионизационный детектор для хроматографии
НКТ	– насосно-компрессорные трубы
СCH	– системы сбора нефти нефтяных месторождений
ТТ	– температура текучести нефти по ASTM D 5853–09
SARA	– анализ нефти, при котором ее разделяют на четыре группы химических соединений (% масс.): насыщенные углеводороды, ароматические соединения, смолы и асфальтены
ВЭЖХ	– высокоэффективная жидкостная хроматография
ИПО	– ингибитор парафиноотложений
УЭЦН	– установка погружного электрического центробежного насоса для добычи нефти механизированным способом
ШГН	– штанговый глубинный насос для добычи нефти механизированным способом
ТЛТ	– термоизолированная лифтовая труба (НКТ)
ДУ	– дозирочная установка
ПЗП	– призабойная зона продуктивного пласта
ПАВ	– поверхностно-активное вещество
ПС	– пункт (пункты) сбора нефти нефтяных месторождений
ДНС	– дожимная насосная станция
УПН	– установка подготовки нефти
УПСВ	– установка предварительного сброса воды
КСП	– кустовой сборный пункт
ЦПС	– центральная перекачивающая станция или центральный пункт сбора нефти
ППД	– поддержание пластового давления
КС	– коррозионная среда
СВБ	– сульфатвосстанавливающие бактерии
ГЗУ	– групповая замерная установка
ОСК	– остаточная скорость коррозии
ФХА	– физико-химический анализ
УЗТ	– устройство зондирования трубопроводов
УХВ	– устройство холодной резки
ТКМ	– точка коррозионного мониторинга

ЛПР	– лицо, принимающее решение
МЭС	– межфазный эмульсионный слой («ловушечная» эмульсия)
ЭДГ	– электродегидратор
УПОГ	– устройство предварительного отбора газа
КСУ	– концевое сепарационное устройство
ГЛБ	– гидрофильно-липофильный баланс
АУ	– агрегативная устойчивость эмульсии
РЭ	– разрушенность эмульсии
ЛД	– лабораторная дозировка – минимальная дозировка базового деэмульгатора, при которой для данных лабораторных условий (время, температура и интенсивность перемешивания) достигается обезвоживание нефти, близкое к наблюдаемому в реальной системе
ПТП	– противотурбулентная присадка
ПК	– поглотитель кислорода

Список условных обозначений

P-v	– пи-вэлью (P-value), параметр Хейзаса (Heithaus parameter) – параметр, характеризующий стабильность нефти по асфальтенам
$X_{\text{мин}}$	– минимальный объем n-гептана (мл), который нужно прилить к 1 г нефти, чтобы вызвать флокуляцию асфальтенов
СИ	– индекс нестабильности по асфальтенам (Colloidal Instability Index)
$\Delta T_{\text{хс}}$	– переохлаждение холодного стержня относительно ТНКП, °C
f	– функция
t	– время
$M_{\text{АСПО}}$	– вес АСПО, выделяющихся на холодном стержне, г/см ²
$V_{\text{АСПО}}$	– мгновенная скорость образования АСПО на холодном стержне, г/(см ² ·ч)
R	– универсальная газовая постоянная
T	– температура Кельвина
m	– вес
$z_{\text{ипо}}$	– защитный эффект ингибирования ингибитора парафиноотложений
$M_{\text{иппзп}}$	– масса (вес) ингибитора парафиноотложений для нагнетания в ПЗП, кг
$C_{\text{ипо}}$	– концентрация ингибитора парафиноотложений в добываемой (или перекачиваемой) жидкости, обеспечивающая в данной системе требуемый (заданный) защитный эффект
$Q_{\text{сж}}$	– дебит скважины по жидкости, м ³ /сут (\approx т/сут)
$t_{\text{в}}$	– планируемое время выноса ингибитора из пласта, сут
$M_{\text{ипзт}}$	– масса (вес) ингибитора парафиноотложений для подачи в затрубное пространство скважины, кг
$t_{\text{о}}$	– периодичность обработок скважины при подаче раствора ингибитора в затрубное пространство, сут
ΔP	– потери давления на трение, Па
λ	– безразмерный коэффициент трения в формуле Дарси–Вейсбаха
L	– длина трубопровода, м
$Q_{\text{тж}}$	– расход (объемная скорость жидкости, дебит), м ³ /с
d	– внутренний диаметр трубопровода, м
ρ	– плотность жидкости, кг/м ³

ГП	– гидравлический параметр трубопровода (отношение перепада давления к расходу во второй степени)
ϕ	– коэффициент трения Фэннинга
Re	– число Рейнольдса
μ	– динамическая вязкость
$\delta_{\text{АСПО}}$	– толщина слоя АСПО на стенке трубопровода
$v_{\text{Мин}}$	– минимальный объем АСПО, который, накапливаясь перед скребком при его движении по трубопроводу («пробка» АСПО), может привести к остановке скребка
Δp	– перепад давления (перед скребком и за ним), под действием которого движется скребок
$F_{\text{Тр}}$	– сила трения
τ	– напряжение сдвига при внутреннем скольжении слоев АСПО
$t_{\text{к}}$	– время контакта растворителя с АСПО при обработке трубопровода «пробкой» растворителя
$z_{\text{д}}$	– показатель эффективности диспергирования АСПО диспергатором парафинов
P_{CO_2}	– парциальное давление углекислого газа
C	– концентрация вещества
G	– константа Генри
ΔH	– изменение энтальпии
t	– температура, °C
I	– ионная сила раствора, моль/л
Z	– заряд иона в элементарных зарядах
M	– общая минерализация раствора (общее количество растворенных солей)
a	– активность иона в растворе
f	– коэффициент активности иона в растворе
$A_{\text{D}}, B_{\text{D}}$	– константы уравнения Дебая–Хюккеля
r_i	– эффективный радиус гидратированного иона
П	– величина пересыщения раствора малорастворимой солью
ПР _{K_tmAn_n}	– произведение растворимости малорастворимой соли K _t mAn _n
SI	– индекс насыщения раствора малорастворимой солью (Saturation Index)
X	– избыточная концентрация осадкообразующего иона
p	– давление
$z_{\text{ис}}$	– защитный эффект ингибирования ингибитора солеотложений
$M_{\text{испзп}}$	– масса (вес) ингибитора солеотложений для нагнетания в ПЗП, кг
$C_{\text{ис}}$	– концентрация ингибитора солеотложений в водной фазе продукции скважины (или перекачиваемой жидкости), обеспечивающая в данной системе требуемый (заданный) защитный эффект
$Q_{\text{св}}$	– дебит скважины по воде, м³/сут (\approx т/сут)
$M_{\text{исзт}}$	– масса (вес) ингибитора солеотложений для подачи в затрубное пространство скважины, кг
$V_{\text{к}}$	– скорость коррозии
$L_{\text{нв}}$	– коэффициент распределения ингибитора коррозии между нефтью и водой
$z_{\text{ик}}$	– защитный эффект ингибирования ингибитора коррозии

$\gamma_{\text{ИК}}$	– коэффициент торможения ингибитора коррозии ($\gamma_{\text{ИК}} = 100/(100 - z_{\text{ИК}})$)
$M_{\text{ИКПЗП}}$	– масса (вес) ингибитора коррозии для нагнетания в ПЗП, кг
$C_{\text{ИК}}$	– концентрация ингибитора коррозии в водной фазе продукции скважины (или перекачиваемой жидкости), обеспечивающая в данной системе требуемый (заданный) защитный эффект или ОСК
$M_{\text{ИКЗТ}}$	– масса (вес) ингибитора коррозии для подачи в затрубное пространство скважины, кг
$C_{\text{ИКЖ}}$	– концентрация ингибитора коррозии в жидкости, обеспечивающая в данной системе требуемый (заданный) защитный эффект или ОСК
n	– объемная обводненность продукции, %
$V_{\text{КС}}$	– среднеповерхностная скорость потери массы металла образца контроля коррозии весовым методом, г/(м ² ·ч)
B_1	– начальный вес образца контроля коррозии весовым методом (до экспозиции в КС), г
B_2	– вес образца контроля коррозии весовым методом после экспозиции в КС, г
A	– рабочая площадь образца контроля коррозии весовым методом, м ²
D	– время экспозиции образца контроля коррозии весовым методом в КС, ч
$V_{\text{КП}}$	– среднеповерхностная скорость потери массы металла образца контроля коррозии весовым методом (г/(м ² ·ч)) в условном пересчете на глубину коррозии, мм/год
$\rho_{\text{М}}$	– плотность металла (сплава), кг/м ³
ПФ	– питтинговый фактор
$V_{\text{ПИТ}}$	– скорость питтинговой коррозии, измеренная по глубине питтинга, мм/год
$S_{\text{ЭЛ}}$	– площадь электрода в методе линейной поляризации
$I_{\text{ВН}}$	– измеряемый внешний ток в методе линейной поляризации
ΔU	– поляризующее напряжение в методе линейной поляризации
$R_{\text{П}}$	– поляризационное сопротивление
$V_{\text{С}}$	– установившаяся скорость выделения дисперсной фазы из эмульсии
r	– радиус глобулы дисперсной фазы (радиус Стокса)
g	– ускорение свободного падения, м/с ²
$W_{\text{С}}$	– количество воды (% объемн.), выделившейся при центрифугировании эмульсии без добавления деэмульгатора
E	– величина эмульсионного слоя (% объемн.) в центрифужной пробирке после центрифугирования эмульсии без добавления деэмульгатора
$W_{\text{О}}$	– количество воды (% объемн.), выделившейся при центрифугировании эмульсии с добавлением лабораторного разрушителя эмульсии
РДз	– рабочая дозировка деэмульгаторов при лабораторных испытаниях деэмульгаторов
$t_{\text{С}}$	– время сепарации
$v_{\text{Р}}$	– рабочий объем технологического аппарата подготовки нефти, м ³
$Q_{\text{Э}}$	– объем эмульсии (жидкости), поступающий на прием аппарата подготовки нефти, м ³ /сут
ϕ	– гидравлическая эффективность противотурбулентной присадки, %
$H_{\text{П}}$	– пьезометрический напор, м
P	– давление, измеренное в данной точке трубопровода

ГЛАВА 1

ПАРАФИНЫ

1.1. ВВЕДЕНИЕ. ПАРАФИНЫ И АСПО

Под термином «парафины» в этой книге мы будем понимать твердые (при нормальной температуре) углеводороды, содержащиеся в нефти в растворенном или, в зависимости от температуры, кристаллическом состоянии. При нормальной температуре твердыми веществами, содержащимися в нефти, являются предельные углеводороды – нормальные алканы (парафины) – начиная с гексадекана (C_{16}) и выше, а также церезины – нафтеновые углеводороды (цикланы, циклопарафины), содержащие в молекулах боковые цепи как нормального, так и изостроения с преобладанием последних [1]. Деление твердых углеводородов на парафины и церезины сделано на основании различия их кристаллической структуры, физических и химических свойств. Церезины состоят из более мелких кристаллов, чем парафины [1]. Церезины менее химическими стойки, чем парафины. В [1] дано следующее определение твердых при нормальной температуре, углеводородов нефти. Нефтяные парафины представляют собой смесь преимущественно нормальных алканов разной молекулярной массы, а основным компонентом церезинов являются нафтеновые углеводороды, содержащие в молекулах боковые цепи как нормального, так и изостроения с преобладанием последних. Твердые парафиновые и ароматические углеводороды входят в состав церезинов в меньших количествах, причем их соотношение определяется природой нефти, из которой выделен церезин. Слова «...преимущественно нормальных алканов...» означают, что в выделенных из нефти парафинах присутствуют также и изопарафины. Сходные определения можно найти в большинстве литературных источников. В соответствии с целью нашего изложения уточним приведенное выше определение. *Парафины – твердые при нормальной температуре углеводороды, содержащиеся в нефти в растворенном или, в зависимости от температуры, кристаллическом состоянии, и представляющие собой смесь предельных углеводородов (алканов) C_{16} – C_{70} , состоящих из нормальных алканов C_{16} – C_{40} , известных как парафины, изопарафиновых углеводородов и нафтеновых углеводородов C_{30} – C_{70} [2].* Нафтеновые углеводороды имеют кольцевую структуру молекулы и длинную боковую цепь. Кольцо составлено из атомов углерода, все свободные валентности которых замещены атомами водорода. Структурные формулы нормальных парафинов, изопарафинов и циклопарафинов приведены на рис. 1.1.

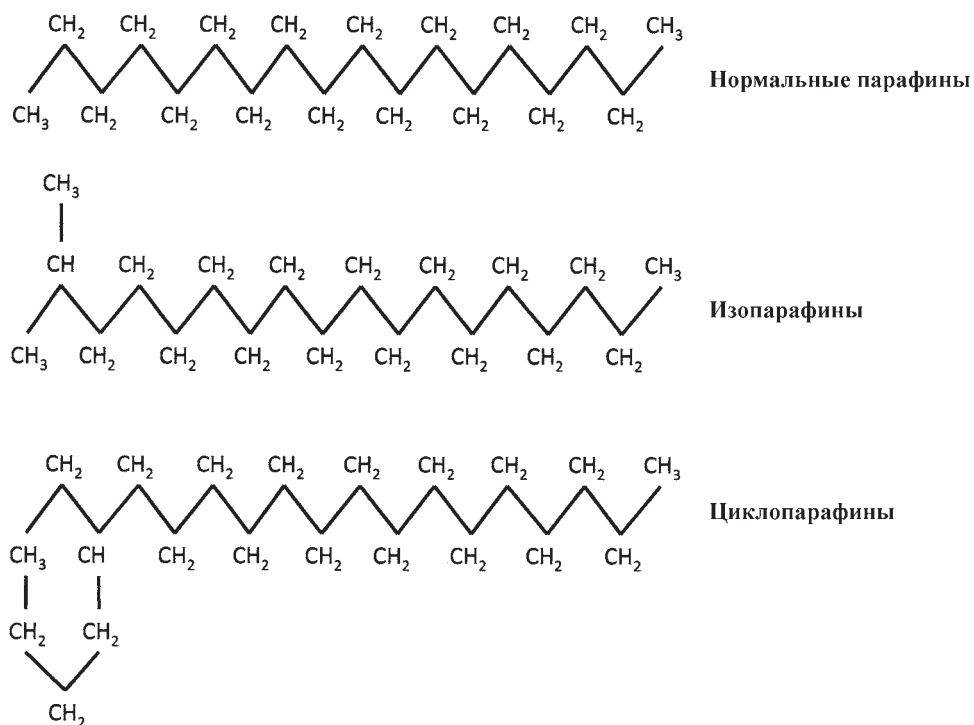


Рис. 1.1. Структурные формулы парафинов

Парафины в большем или меньшем количестве практически всегда присутствуют в добываемой нефти. Так, даже нефть для поставки транспортным организациям, предприятиям Российской Федерации и для экспорта, согласно ГОСТ Р 51858–2002 «Нефть. Общие технические условия» должна содержать не более 6 % масс. парафинов. В настоящее время общепринятая классификация нефти по содержанию в ней парафинов отсутствует (ГОСТ 912–66 «Нефти СССР. Технологическая классификация» не действующий). В [3] предложено разделять нефти по содержанию парафинов на три класса: малопарафинистые – концентрация парафинов менее 1,5 % масс., среднепарафинистые – концентрация парафинов 1,5–6,0 % масс. и парафинистые – концентрация парафинов более 6,0 % масс.

Содержащиеся в нефти парафины могут выделяться из нее кристаллизацией при температуре, ниже определенной, – температуре начала кристаллизации парафинов ТНКП (английский термин для ТНКП – Wax Appearance Temperature, WAT). ТНКП зависит от химического состава нефти и от молекулярной массы растворенных в этой нефти парафинов. Когда температура нефти становится ниже ТНКП, первыми начинают кристаллизоваться парафины с более высокой молекулярной массой [1], т.е. церезины. Кристаллы, образованные из нафтеновых углеводородов, называются микрокристаллическим парафином. Кристаллы, образованные из нормальных алканов C_{16} – C_{40} , называются кристаллическим парафином – спирально растущие кристаллы размером около 15 мкм. Обычно в нефти

присутствуют парафины с различной молекулярной массой от C_{16} до C_{50} и выше. На рис. 1.2 приведена типичная хроматограмма, полученная при анализе нефти на содержащиеся в ней парафины (метод газо-жидкостной хроматографии – ГЖХ).

Как видно из рис. 1.2, в данной нефти в детектируемых количествах присутствуют парафины с молекулярной массой вплоть до C_{69} . При дальнейшем (ниже ТНКП) понижении температуры нефти кристаллизуются как церезины, так и парафины C_{16} – C_{40} , кристаллы увеличиваются в размерах, увеличивается также их количество и образуется так называемая сетка, состоящая из кристаллов парафинов разных размеров, сцепленных между собой. Эта сетка «армирует» нефть: нефть становится вязкой, а затем гелеподобной. При определенной температуре нефть, в достаточной степени армированная парафиновой сеткой, «застывает» и перестает течь. В ГОСТ 20287–91 «Нефтепродукты. Методы определения температур текучести и застывания» даны определения температуры застывания и температуры текучести для нефтепродуктов, в том числе и темных. Определение температуры застывания по ГОСТ 20287–91: после предварительного нагревания образца испытуемого нефтепродукта его охлаждают с заданной скоростью до температуры, при которой образец остается неподвижным; указанную температуру принимают за температуру застывания. Температуру текучести ГОСТ 20287–91 определяет как наиболее низкую температуру, при которой наблюдает-

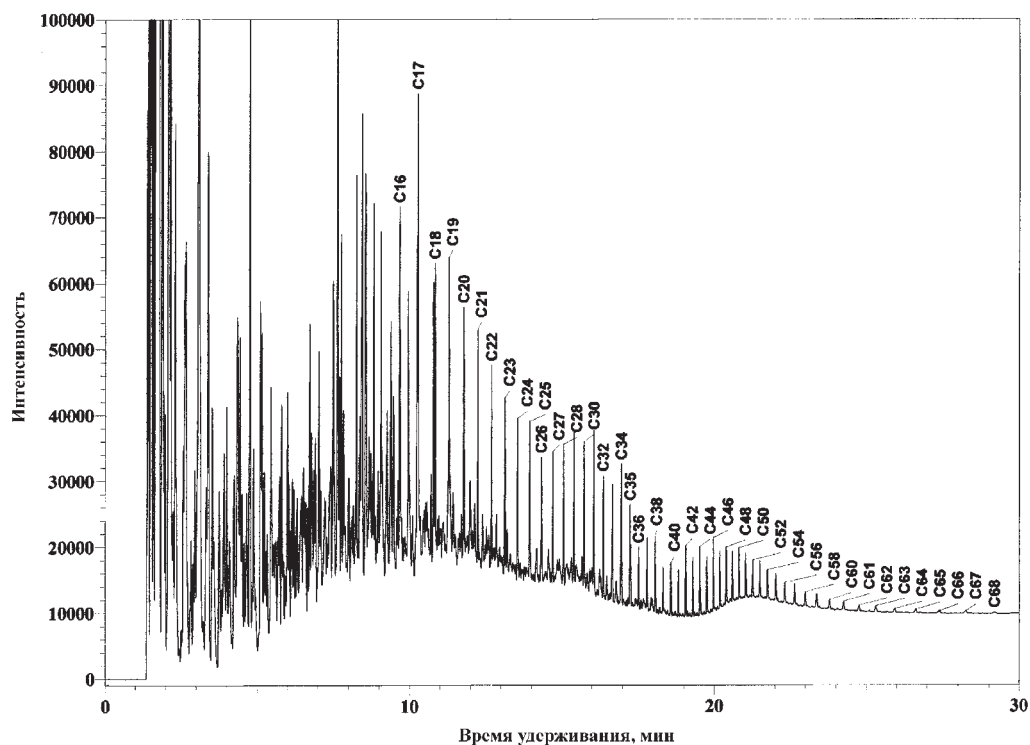


Рис. 1.2. Типичная хроматограмма нефти, полученная методом ГЖХ

ся движение нефтепродуктов в условиях испытания по ГОСТ 20287–91. Аналогичного российского стандарта для нефти не существует. Английский термин для температуры текучести – Pour Point, его определение для нефти дано в ASTM D 5853–09 «Standard Test Method for Pour Point of Crude Oils» и совпадает с определением ГОСТ 20287–91, понятие температуры застывания в ASTM D 5853–09 отсутствует. По методу А ГОСТ 20287–91 (температура текучести) и ASTM D 5853–09 нефть перестает течь при температуре на 3 °С ниже температуры текучести. С практической точки зрения для нефти интересна именно температура текучести, а не температура застывания, определения которой для нефти фактически не существует. Говоря о температуре текучести, следует помнить о двух важных особенностях нефти: некоторые нефти не застывают вплоть до –70 °С, т.е. не теряют подвижности даже при очень низкой температуре; застывшая нефть не является твердой, несмотря на то, что она потеряла подвижность. Если механическим перемешиванием разрушить парафиновую сетку, то нефть может снова приобрести подвижность даже при температуре ниже температуры текучести на 3 °С и более. Например, если трубопровод, транспортирующий нефть, был остановлен и температура нефти в нем опустилась ниже температуры текучести, то его, вообще говоря, можно снова запустить в работу без предварительного прогрева нефти. Для этого, естественно, потребуется существенно увеличить пусковое давление.

Разница между ТНКП и температурой текучести может составлять как 15–20 °С так и 60 °С и больше. Например, нефти разных месторождений Западно-Сибирского нефтегазоносного мегабассейна имеют ТНКП 45–20 °С, а температуры текучести –25...–35 °С (в ряде случаев ниже –50 °С, т.е. практически не имеют температуры текучести); нефть Астохского участка Пильтун-Астохского месторождения (о. Сахалин) имеет ТНКП 27 °С, температуру текучести –78 °С, нефть Пильтунского участка того же месторождения – 29 °С и –30 °С соответственно; парафинистые (10–13 % масс. парафинов) нефти месторождений Вала Гамбурцева (Ненецкий автономный округ, Архангельская обл.) имеют среднюю ТНКП 38 °С, среднюю температуру текучести 18 °С [4].

Итак, парафины могут выделиться из нефти, если ее температура опускается ниже ТНКП, что нередко наблюдается уже в добывающих скважинах. Отложение парафинов на внутренней поверхности насосно-компрессорных труб (НКТ) добывающих скважин вызывает уменьшение внутреннего диаметра НКТ и, как следствие, снижение количества жидкости, добываемого скважиной вплоть до полной ее остановки в результате образования в НКТ глухой парафиновой пробки [4–7]. Отложение парафинов может происходить не только в добывающих скважинах, но и в любом месте нефтепромысловых систем, где температура нефти ниже ТНКП: в трубопроводах систем сбора нефти (ССН), транспортирующих обводненную нефть от кустов скважин к пунктам сбора, в межпромысловых трубо-

проводах, транспортирующих обводненную или частично подготовленную нефть от одних пунктов сбора до других, в трубопроводах, транспортирующих подготовленную нефть до товарных парков, в аппаратах установок подготовки нефти, в резервуарах промысловых сборных пунктов и товарных парков. Отложение парафинов в трубопроводах приводит к снижению их производительности (пропускной способности) и возрастанию давления в голове трубопровода. Отложения парафинов в резервуарах (как правило, на дне) за 3–5 лет могут достигать 1,5–2,0 м в высоту (Западная Сибирь), существенно уменьшая полезный объем резервуаров.

На рис. 1.3 приведена фотография образцов контроля скорости коррозии весовым методом, извлеченных из трубопровода $\varnothing 426 \times 8$ мм, длиной ~30 км, транспортирующего подготовленную ($H_2O < 1,0$ % масс.) нефть на центральный пункт сбора (Западная Сибирь, Нижневартовский район). Образцы были установлены в нижней части трубопровода и экспонировались около 50 сут. Парафины отложились в зазоре между образцами и даже на держателе, несмотря на то, что образцы были ориентированы вдоль потока и хорошо омывались нефтью.

На рис. 1.4 показана часть парафиновых отложений, удаленных с помощью скребка из подводного трубопровода $\varnothing 356 \times 14$ мм, длиной ~73,5 км от нефтедобывающей платформы до береговой производственной площадки (северо-запад о. Сахалин, 2010 г.) и вынесенных скребком в камеру приема скребка. Трубопровод транспортирует подготовленную ($H_2O < 0,5$ % масс.) дегазированную нефть. Периодичность очистки трубопровода скребками каждые 4–5 дней. Масса парафинов в камере приема скребка при каждой очистке трубопровода от 200 до 350 кг.

Подчеркнем, что в обоих приведенных выше примерах (рис. 1.3, 1.4) нефти не являлись парафинистыми: концентрации парафинов, определенных по ГОСТ



Рис. 1.3. Отложения парафинов на образцах контроля скорости коррозии весовым методом. Трубопровод $\varnothing 426 \times 8$ мм, длиной ~30 км транспортирует подготовленную ($H_2O < 1,0$ % масс.) нефть на центральный пункт сбора (Западная Сибирь, Нижневартовский район)



Рис. 1.4. Часть парафиновых отложений, вынесенных скребком в камеру приема из подводного трубопровода $\varnothing 356 \times 14$ мм, длиной $\sim 73,5$ км от нефтедобывающей платформы до береговой производственной площадки (северо-запад о. Сахалин, 2010 г.)

11851–85 «Нефть. Метод определения парафина», составляли 1,5 и 2,5 % масс. соответственно.

Парафиновые отложения в реальных нефтепромысловых системах никогда не состоят на 100 % из парафинов, а представляют собой смесь парафинов (20–70 % масс.), нефти (до 45 % масс. и более), смолисто-асфальтеновых веществ¹ (20–40 % масс.), силикагелевых смол, масел, воды и механических примесей [8, 6–7]. В нефтегазовой отрасли России такие отложения принято называть *асфальтосмолопарафиновыми отложениями* (АСПО). Поэтому, когда мы будем говорить о парафиновых отложениях из нефтепромысловых систем, будем называть их АСПО. Английский термин для АСПО – *wax*, при этом «*wax*» используют как для обозначения парафиновых отложений в нефтепромысловых системах, так и для обозначения парафинов, выделяющихся из нефти (см. выше, например, *Wax Appearance Temperature*). На рис. 1.3, 1.4 показаны именно АСПО (а не парафины), состоящие в основном из парафинов (концентрация асфальтенов незначительная). Сразу оговоримся, что в данной работе речь будет идти о «парафиновых» АСПО, т.е. таких, в которых парафинов содержится значительно больше, чем асфальтенов. Другими словами, мы будем рассматривать такие АСПО, закономерности отложения, ингибирования и растворения которых определяются в основном «поведением» входящих в их состав парафинов. Если же основными тяжелыми компонентами АСПО являются асфальтены, а не парафины, следует го-

¹ Подробно о смолисто-асфальтеновых веществах, смолах и асфальтенах см. [1, 2].

ворить об «асфальтеновых» АСПО². Закономерности их отложения, ингибирования и растворения определяются «поведением» асфальтенов и в настоящей работе не рассматриваются. Хотя в парафиновых АСПО содержание асфальтенов и смол, как правило, значительно ниже, чем парафинов, тем не менее они, присутствуя в нефти, из которой образуются АСПО, могут оказывать существенное влияние как на кинетику образования парафиновых кристаллов (замедлять или усиливать кристаллизацию парафинов), так и на их строение за счет адсорбции на поверхности парафиновых кристаллов или соосаждения. В [11] на модельных растворах парафина в керосине с добавками нефтяных смол и асфальтенов показано, что адсорбируясь на поверхности кристаллов парафина, высокомолекулярные компоненты нефти увеличивают размеры ассоциатов, при этом асфальтены таймурзинской и северопокурской нефтей в большей степени, чем смолы, увеличивают количество осадка за счет массового образования крупных кристаллов. Таким образом, состав АСПО, кинетика их образования, морфология парафиновых кристаллов, как и ТНКП, определяются составом парафинов и химическим составом нефти.

1.2. ИЗМЕРЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НАЧАЛА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПАРАФИНОВ

Стандарта по измерению ТНКП нефти не существует. В мировой практике для измерения ТНКП нефти чаще всего используют два метода – микроскопию в поляризованном свете (Cross Polarization Microscopy) и метод «холодного стержня» (Cold Finger Test).

Микроскопия в поляризованном свете

Для измерения ТНКП с приемлемой для практических целей точностью образец исследуемой нефти нагревают до температуры, при которой все кристаллы парафинов растворяются (50–55 °С, в общем случае на 5–10 °С выше ожидаемой ТНКП³), берут аликвоту объемом несколько десятков микролитров и помещают ее в герметичную плоскую микрокапиллярную ячейку. Толщина слоя нефти в ячейке должна такой, чтобы нефть под микроскопом можно было смотреть «напросвет» от источника подсветки микроскопа (обычно толщина слоя нефти составляет 50 мкм. Ячейку помещают под микроскоп и после дополнительного нагрева

² Мы сознательно избегаем пользоваться классификацией типов АСПО в зависимости от соотношения содержащихся в них смол и асфальтенов (С+А) и парафинов (П) – $(С+А) / П \geq 1,1$ – асфальтеновый тип, $\leq 0,9$ – парафиновый, $= 0,9-1,1$ – смешанный, предложенной в [9] и часто используемой в литературе об АСПО. Такая классификация первоначально была предложена для природных стабилизаторов нефтяных эмульсий и на практике использовалась для выбора деэмульгаторов и температуры деэмульсации нефти (см. также [10]). По мнению авторов, применение указанной классификации к АСПО не дает существенных научных и практических преимуществ.

³ О том, до какой температуры следует нагревать нефть перед измерением ТНКП, см. ниже.

охлаждают со скоростью не более 1 °С/мин (обычно 0,3–0,4 °С/мин), фиксируя в каждый момент времени температуру ячейки с помощью присоединенной к ней термодпары. Ячейку нагревают и охлаждают с помощью термоэлектрического преобразователя, работающего на эффекте Пельтье. Появление первых кристаллов парафинов наблюдают визуально. Для этого свет от источника подсветки пропускают через фильтр линейной поляризации света – поляризатор. Вторым фильтром линейной поляризации – анализатор – устанавливают перед объективом или окуляром микроскопа так, чтобы его плоскость поляризации была расположена под углом 90° к плоскости поляризации поляризатора (отсюда слово «cross» в английском названии метода). Пока кристаллы парафинов не выделились, свет от источника подсветки полностью поглощается поляризатором и анализатором и в окулярах микроскопа наблюдается черное поле. При охлаждении нефти до ТНКП выделяются первые кристаллы парафинов. Кристаллы парафинов оптически анизотропны и изменяют поляризацию отраженного от них света с линейной на круговую. Теперь часть света может пройти через анализатор, и в окулярах микроскопа наблюдаются светлые точки на темном поле. Температура ячейки, при которой появляется одна или несколько светлых точек, принимают за ТНКП. Перед тем как приступить к измерению ТНКП, необходимо рассмотреть образец нефти, нагретый до 50–55 °С, под микроскопом и убедиться, что в образце отсутствуют капельки воды и кристаллические загрязнения, которые будут мешать наблюдению первых кристаллов парафинов. Если вода и механические примеси присутствуют, то образец центрифугируют при 50–55 °С, нагревают на 5 °С выше температуры центрифугирования и отбирают аликвоту из поверхностного слоя. Размер первых кристаллов парафинов 1–5 мкм. После появления первых кристаллов ячейку с нефтью необходимо охладить еще на 1–2 °С и убедиться, что количество выпадающих из раствора кристаллов возрастает и они увеличиваются в размерах.

В современных приборах микроскопы оснащены цифровой фотокамерой, а всей системой управляет компьютер: обеспечивает заданную скорость охлаждения ячейки и делает снимки через заданные интервалы изменения температуры ячейки. Снимки с указанными на них значениями температуры выводятся на экран монитора – процесс измерения ТНКП автоматизирован за исключением стадий подготовки образца и заполнения ячейки нефтью.

Метод холодного стержня

Холодный стержень представляет собой полый цилиндр (часто используют размер Ø 36 мм, рабочая длина 90 мм) из нержавеющей стали с герметично навинчивающейся крышкой, в которую вварены патрубки для входа и выхода охлаждающей жидкости. Через патрубки холодный стержень подключен к циркуляционному термостату. Образец исследуемой нефти нагревают до температуры, при которой все кристаллы парафинов растворяются (50–55 °С, в общем случае на

5–10 °С выше ожидаемой ТНКП, см. прим. 3), и наливают в ячейку – стеклянный сосуд емкостью ~200 мл. На дно ячейки опускают ротор магнитной мешалки и помещают ячейку в термостат, установленный на магнитной мешалке. Температуру нефти в ячейке поддерживают на 5–10 °С выше ожидаемой ТНКП. Нефть в ячейке постоянно перемешивают магнитной мешалкой. С помощью циркуляционного термостата температуру холодного стержня устанавливают равной ожидаемой ТНКП и погружают холодный стержень в ячейку с нефтью на 2–4 ч. Через 2–4 ч холодный стержень извлекают из нефти и осматривают. Если температура холодного стержня была ниже или равна ТНКП, то на нижней части холодного стержня отложатся парафины. Опыт повторяют при более высокой температуре холодного стержня до тех пор, пока не убедятся, что при повышении температуры холодного стержня на 1–2 °С выше температуры предыдущего опыта отложения парафинов не наблюдается. Для каждого опыта используют «свежую» нефть. Сходимость метода (расхождение между двумя результатами определения, полученными одним оператором, на одной аппаратуре, при одинаковых условиях, на идентичном материале, при обычном и правильном выполнении метода испытаний) 12 °С.

Значения ТНКП, полученные микроскопией в поляризованном свете и методом холодного стержня, как правило, близки. Однако если нефть подверглась биodeградации (а обводненная нефть всегда в большей или меньшей степени является биodeградивавшей), то разница между значениями ТНКП, определенными этими двумя методами, может составлять до 15 °С. Дело в том, что парафины, кристаллизующиеся из биodeградивавшей нефти, более аморфны и не всегда изменяют линейную поляризацию света на круговую. Следовательно, их нельзя обнаружить методом микроскопии в поляризованном свете. При понижении температуры ниже ТНКП кристалличность отложений возрастает, и они становятся видимыми в методе микроскопии в поляризованном свете, но измеренная в этом случае температура будет ниже ТНКП. На холодном же стержне будут видны даже аморфные парафины.

Существуют и другие, менее распространенные методы измерения ТНКП: вискозиметрия [12, 13], дифференциальная сканирующая калориметрия [14, 15], температурно-модулированная дифференциальная сканирующая калориметрия [16], денситометрия (измерение плотности) [17], инфракрасная спектроскопия с Фурье-преобразованием [18], ультразвуковой метод [19].

Вернемся к вопросу о том, до какой температуры следует нагревать нефть перед измерением ТНКП. Строго говоря, он остается открытым. Рекомендация нагревать нефть на 5–10 °С выше ожидаемой ТНКП предполагает хотя бы приблизительное знание ТНКП, а такая информация зачастую отсутствует. Тогда, следуя данной выше рекомендации, нефть нужно нагреть до 55 °С. Но если в нефти присутствуют церезины с температурой плавления 80–85 °С в виде очень мелких кристаллов, то при 55 °С они могут не раствориться, и при понижении температуры будут являться центрами кристаллизации. При этом они не будут обнаружены микроскопией в поляризованном свете и не выделятся на холодном стержне.

Температура, измеренная как ТНКП, не будет являться таковой. В [7] приведен пример: ТНКП, измеренная при визуальном наблюдении процесса кристаллизации под микроскопом, составила 11,0 °С, а с помощью ультразвукового метода были обнаружены более ранние стадии кристаллизации – при 30,2 и 22,0 °С, причем в реальной скважине, откуда была отобрана нефть, АСПО были обнаружены на глубине, где температура составляла 20,6–22,1 °С. Выход, казалось бы, очевиден: нефть нужно нагреть до температуры плавления содержащихся в ней наиболее тугоплавких парафинов. Для этого нужно провести анализ нефти на алканы (см. рис. 1.2), что не всегда возможно, но даже если такой анализ доступен, и он выявил, что нефть нужно нагреть, например, до 85,3 °С (температура плавления тритетраконтана, $C_{43}H_{88}$), то при высокой температуре из нефти испарятся легкие фракции, что изменит ее химический состав и, следовательно, ТНКП. Выход – нагревать нефть и проводить измерения ТНКП в герметичных сосудах, рассчитанных на повышенные давления. Это значительно усложнит (и удорожит!) как аппаратное оформление методов, так и работу аналитического персонала. Нагрев нефти до 50–55 °С, в общем случае на 5–10 °С выше ожидаемой ТНКП, является компромиссом, поэтому не стоит забывать, что для многих нефтей ТНКП может быть измерена лишь со значительным отклонением от истинного значения. Вот почему мы начали описание методов измерения ТНКП со слов, выделенных курсивом: «Для измерения ТНКП с приемлемой для практических целей точностью...».

Рассмотрев два наиболее распространенных метода измерения ТНКП, мы приходим к выводу, что этими методами измеряют не *температуру начала кристаллизации парафинов*, а температуру начала выделения из нефти *видимых* кристаллов парафинов. Приведенный пример из [7] наглядно демонстрирует сказанное. Английский термин Wax Appearance Temperature при прочтении его в соответствии с прямым значением входящих в него слов обозначает именно температуру начала выделения из нефти видимых кристаллов парафинов, так как глагол «to appear» означает «показываться», «появляться» (зрительно), т.е. «становиться видимым». Но в англоязычной литературе термином WAT очень часто обозначают температуру начала кристаллизации парафинов, так что путаница существует и здесь. Как же измерить (определить, найти) ТНКП? В литературе предлагается находить ТНКП расчетным путем, используя термодинамические модели, входящие в состав таких программных пакетов, как HYSYS [20]. Входными данными для расчета являются компонентный состав нефти при однократном и ступенчатом разгазировании глубинных проб и качественный и количественный состав алканов нефти, определенный методом ГЖХ. Не будем запугивать читателя необходимостью расчета ТНКП с помощью дорогостоящих коммерческих программ, требующих к тому же большого количества разнообразных (и не всегда доступных) исходных данных. Существует простое эмпирическое правило: при температуре, на 11 °С выше, чем температура начала выделения из нефти видимых кристаллов парафинов, образования отложений парафинов в поверхностном оборудовании

нефтепромысловых систем не наблюдается [21]. Далее под измеренными значениями ТНКП мы будем подразумевать температуру начала выделения из нефти видимых кристаллов парафинов (измеренную методом микроскопии в поляризованном свете или методом холодного стержня), увеличенную на 11 °С⁴.

Отметим, что для светлых нефтепродуктов существуют как российские, так и зарубежные стандарты по измерению температуры начала выделения из нефти видимых кристаллов парафинов («температура помутнения», английский термин «cloud point»), например [22, 23].

1.3. ИЗМЕРЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ТЕКУЧЕСТИ НЕФТИ

По ASTM D 5853–09 образец нефти объемом ~ 50 мл после предварительной подготовки наливают в специальную стеклянную колбу, охлаждают в стандартизованных условиях и через каждые 3 °С проверяют, сохраняет ли нефть подвижность. За температуру текучести (ТТ) принимают температуру на 3 °С выше той, при которой нефть в колбе остается неподвижной в течение 5 с при приведении колбы в горизонтальное положение. Стандартизация условий охлаждения достигается ступенчатым (в зависимости от температуры нефти в колбе) охлаждением колбы, помещенной в стальной стакан: при температуре нефти, равной или выше 45 °С, стакан помещают в термостат (или охлаждающую баню) с температурой 21 °С, когда температура нефти достигнет 30 °С, стакан переносят в термостат с температурой 0 °С, при температуре нефти 9 °С стакан переносят в термостат –18 °С, –9 °С → –33 °С, –24 °С → –51 °С. Размеры колбы и стакана также стандартизированы (рис. 1.5).

Различают максимальную и минимальную ТТ. В зависимости от того, какую температуру хотят измерить, по-разному проводят предварительную подготовку нефти.

Для измерения максимальной ТТ нефть обрабатывают так, чтобы парафиновая сетка образовалась при максимально высокой температуре. Нефть нагревают до температуры, выше ТНКП, а если она неизвестна, то минимум на 20 °С выше ожидаемой ТТ (но не выше 60 °С), наливают в колбу, закрывают колбу пробкой с вставленным в нее термометром и выдерживают при комнатной температуре не менее 24 ч. После этого нефть в колбе нагревают на 9 °С выше ожидаемой ТТ, если ожидаемая ТТ выше 36 °С, и до 45 °С, если ожидаемая ТТ ниже 36 °С. Нефть в колбе аккуратно перемешивают шпателем, колбу помещают в стакан и начинают охлаждать как описано выше, проверяя подвижность нефти через каждые 3 °С.

При измерении минимальной ТТ нефть нагревают до температуры, выше ТНКП, а если она неизвестна, то минимум на 20 °С выше ожидаемой ТТ (но не выше 60 °С), 50 г нефти наливают в герметичный стальной сосуд высокого дав-

⁴ Ранее мы в соответствии с логикой изложения привели значения ТНКП без поправки 11 °С.

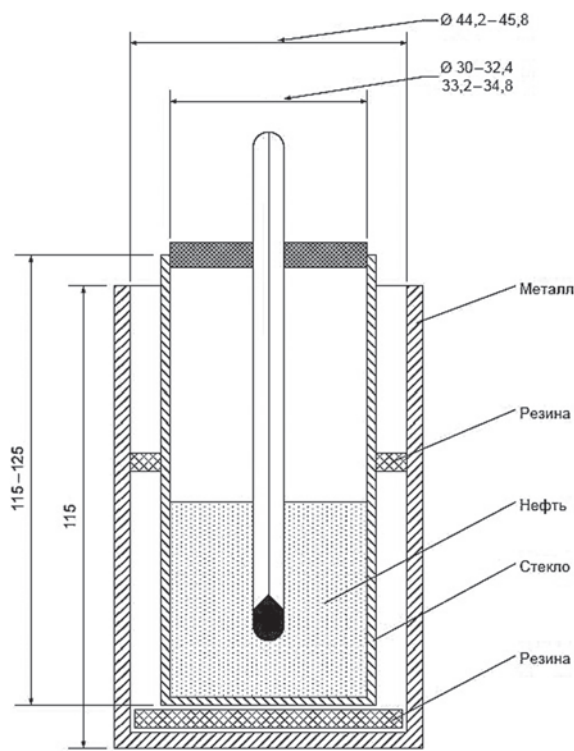


Рис. 1.5. Эскиз колбы и стакана для определения температуры текучести нефти (ASTM D 5853–09)

ления (эскиз приведен в ASTM D 5853–09), нагревают сосуд на бане до 105 °С и выдерживают при этой температуре не менее 30 мин. Сосуд достают из бани, аккуратно перемешивают его содержимое (не открывая сосуд) и выдерживают при комнатной температуре ровно 20 мин. За это время температура сосуда снизится до ~50 °С. Сосуд открывают, нефть переливают в колбу, предварительно нагретую до 48 °С, закрывают колбу пробкой с вставленным в нее термометром, помещают колбу в стакан и начинают измерения.

Сходимость метода: измерение максимальной ТТ – 3 °С, минимальной ТТ – 6 °С. Воспроизводимость метода (расхождение между двумя единичными и независимыми результатами испытания, полученными разными

операторами, работающими в разных лабораториях, на идентичном исследуемом материале, при обычном и правильном выполнении метода испытаний): измерение максимальной ТТ – 18 °С, минимальной ТТ – 21 °С.

Требования нагреть нефть до температуры, выше ТНКП, но не выше 60 °С могут быть взаимоисключающими. В этом случае нефть нагревают до 55–58 °С.

При измерении и ТНКП, и ТТ и в целом при любых лабораторных работах по исследованию парафинов в нефти (определение концентрации парафинов, определение качественного и количественного составов алканов нефти, подбор ингибиторов парафиноотложений и др.) особое внимание нужно уделять перемешиванию нефти перед отбором пробы для анализа – гомогенизированию нефти. Поясним, о чем идет речь. Нефть обычно поступает в лабораторию в количестве нескольких литров. Это может быть несколько бутылок по 1,0–2,0 л или канистры емкостью от 2 л. Назовем их входящими емкостями. Для проведения большинства анализов требуется не более 100 мл нефти, поэтому обычной практикой при подготовке к анализу является перелив нефти из входящих емкостей в лабораторные бутылки по 100–200 мл, с которыми удобнее работать, в частности нагревать на водяной бане, дозировать ингибиторы и проч. Перелив нефти

из входящих емкостей в лабораторную посуду – первый источник погрешностей при исследовании парафинов, если перед переливом нефть во входящей емкости не гомогенизировать. Вспомним, что ТНКП, как правило, выше комнатной температуры, при которой хранится нефть⁵. Это означает, что кристаллы парафинов уже выделились и начали образовывать парафиновую сетку, менее подвижную, чем заполняющая ее нефть. Если нефть во входящей емкости не перемешать, то в лабораторную посуду попадет нефть, обедненная парафинами. Нефть чаще всего перемешивают встряхиванием. Поэтому для получения правильных результатов, хорошей сходимости и воспроизводимости авторы установили для себя золотое правило: «тряси больше! трясичаще!» – 200 интенсивных встряхиваний в течение 3–5 мин. В нашей практике были случаи, когда разница между двумя измерениями максимальной ТТ составляла 9 °С только за счет того, что нефть перед отбором проб из входящих емкостей не была должным образом гомогенизирована.

Еще одно замечание: ТНКП, строго говоря, является характеристикой «поверхностной» нефти⁶ в том смысле, что ее нужно с осторожностью применять к нефти, находящейся в добывающих скважинах. ТНКП, как правило, измеряют в образцах (пробах) нефти, отобранных из поверхностного оборудования: устья скважин, трубопроводы, аппараты подготовки нефти и др., а измерения производят при атмосферном давлении. Если АСПО уже выделились в добывающей скважине, то химический состав поверхностной нефти будет отличаться от химического состава той же нефти, находящейся в скважине (в том числе и по парафинам: в поверхностной нефти концентрация парафинов будет меньше). Кроме того, нефть в скважинах находится под давлением газовой фазы, а ТНКП измеряют в дегазированной нефти. Поэтому ТНКП, даже если ее измерили в образце нефти, отобранном на устье скважины, будет, скорее всего, ниже той температуры, при которой парафины могут выделяться в скважине.

1.4. МЕТОДЫ ОЦЕНКИ СТАБИЛЬНОСТИ НЕФТИ ПО АСФАЛЬТЕНАМ

Если температура нефти в нефтепромысловой системе будет ниже ТНКП, следует ожидать, что в системе будут обнаружены АСПО. Для того чтобы узнать, каких АСПО следует ожидать, парафиновых или асфальтеновых, нужно оценить возможность осаждения из нефти асфальтенов.

Определим терминологию, которой мы будем пользоваться в этом разделе. Стабильность нефти по асфальтенам – свойство нефти удерживать в себе асфальтены без их флокуляции и осаждения. Флокуляция (агрегирование) асфальтенов – соединение частиц, коллоидно растворенных в нефти асфальтенов, в видимые массы, которые могут (но не обязательно) выпасть в осадок.

⁵ ASTM D 5853–09 рекомендует хранить нефть при температуре, выше ТНКП.

⁶ Для температуры текучести это утверждение является очевидным.

Стабильность нефти по асфальтенам характеризуют параметром Хейзаса (Heithaus parameter), который называют также пи-вэлью (P-value, P-v). Он был предложен Дж. Хейзасом в 1960 г. [24, 25]. По методике Хейзаса в ее классическом варианте 4 одинаковых образца нефти растворяли в 1, 2, 4 и 6 мл толуола и каждый раствор титровали n-гептаном до начала флокуляции асфальтенов, которое определяли капанием раствора (после прибавления очередной порции n-гептана) на фильтровальную бумагу – появление в центре коричневого круга темного пятна⁷ означало начало флокуляции. P-v рассчитывали по формуле $P-v = (1 + X_{\text{мин}})$, где $X_{\text{мин}}$ – минимальный объем n-гептана (мл), который нужно прилить к 1 г нефти, чтобы вызвать флокуляцию асфальтенов. $X_{\text{мин}}$ находили экстраполяцией данных четырех измерений на нулевую концентрацию толуола. Минимальное значение P-v = 1 и означает, что нефть нестабильна по асфальтенам – флокуляция асфальтенов возможна без добавления n-гептана. Чем выше значение P-v, тем стабильнее нефть по асфальтенам. С 1960 г. было предложено много модификаций метода Хейзаса: изменяли ароматический растворитель (толуол, ксилол, 1-метил-нафталин, тетралин), титрант (гептан, изооктан, цетан, декан), методы регистрации начала флокуляции асфальтенов (фотографирование под микроскопом, оптическое детектирование в обратнорассеянном или видимом свете, в ближней инфракрасной области), были разработаны и стандартизированы автоматизированные методики [26] и оборудование для них, например автоматический титрометр K47100 фирмы «Koehler Instrument». В 2005 г. был опубликован стандарт ASTM 7112–05a [27] – автоматизированный метод титрования с оптическим детектированием начала флокуляции асфальтенов. Для выполнения измерений по ASTM 7112–05a используется анализатор «Porla», производимый финской фирмой «FMS».

За почти 50 лет использования метода накоплен большой объем данных, позволяющий по значениям P-v судить о стабильности нефти по асфальтенам: нефть считается потенциально нестабильной, если $P-v < 2,5$, относительно нестабильной при $P-v$ от 2,5 до 3,0 и стабильной при $P-v > 3,0$.

О стабильности нефти по асфальтенам судят также по ее составу, который получают разделением нефти на четыре группы химических соединений (% масс.): насыщенные углеводороды, ароматические соединения, смолы и асфальтены (английский термин SARA – аббревиатура Saturates, Aromatics, Resins, Asphaltenes). Такое разделение, предложенное Д. Джеуэлом с соавт. в 1972 г. [28], может быть получено различными методами. Одна группа методов включает использование хроматографической колонки и соответствующих растворителей. Из нефти сначала осаждают асфальтены добавлением алкана (пентан, гептан, изооктан и др.), а оставшиеся компоненты разделяют на хроматографической колонке и элюируют растворителями. Эти методы послужили основой стандартов ASTM D 2007–03 [29] и ASTM D 4124–09 [30]. Другая группа методов использует тонкослойную хроматографию или высокоэффективную жидкостную

⁷ См. также ASTM D 4740–04 (Reapproved 2009) «Standard Test Method for Cleanliness and Compatibility of Residual Fuels by Spot Test».

хроматографию (ВЭЖХ) [31]. Долгое время считали, что нефть нестабильна по асфальтенам, если отношение (асфальтены/смолы) больше 0,35. Позже было установлено, что более надежным параметром, характеризующим стабильность нефти, является индекс нестабильности по асфальтенам СИ (Colloidal Instability Index [32, 33]):

$$СИ = \frac{\text{Насыщенные углеводороды} + \text{Асфальтены}}{\text{Ароматические соединения} + \text{Смолы}}. \quad (1.1)$$

Нефть нестабильна, если $СИ > 0,9$. Принято считать, что флокуляция асфальтенов маловероятна, если одновременно выполняются три условия: $P-v > 3,0$, отношение (асфальтены/смолы) меньше 0,35 и $СИ < 0,9$. Стабильность нефти по асфальтенам означает, что в случае образования в нефтепромысловой системе АСПО они будут парафиновыми, т.е. концентрация парафинов в них будет значительно больше, чем концентрация асфальтенов, однако асфальтены будут присутствовать в АСПО за счет адсорбции на поверхности парафиновых кристаллов или соосаждения. В табл. 1.1 приведен характерный состав парафиновых АСПО.

Таблица 1.1. Результаты анализа АСПО, выделившихся из нефти Астохского участка Пильтун-Астохского месторождения (о. Сахалин)

Параметр	Метод анализа	Концентрация в образце, % масс.
Потери при прокаливании (550 °С)	Взвешивание	99,4
Остаток при прокаливании (550 °С)	Взвешивание	0,6
Парафины C_{20-29}	ГЖХ	0,2
Парафины C_{30+}	ГЖХ	21,8
Асфальтены	ASTM D 6560	1,4

Данные анализа SARA нефти Астохского участка Пильтун-Астохского месторождения (% масс.): насыщенные углеводороды 44,1; ароматические соединения 42,5; смолы 12,8; асфальтены 0,6. Параметры, характеризующие стабильность нефти по асфальтенам: $P-v = 4,2$; отношение (асфальтены/смолы) = 0,05; $СИ = 0,8$ – флокуляция асфальтенов маловероятна, поэтому концентрация асфальтенов в АСПО, выделившихся из этой нефти, составляет 1,4 % масс.

1.5. КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ АСПО

При понижении температуры нефти ниже ТНКП потенциальная мольная свободная энергия (химический потенциал) парафинов, растворенных в нефти, становится больше, чем химический потенциал парафинов в твердом состоянии, и начинается самопроизвольная кристаллизация. Кристаллизация парафинов из

нефти, как любая другая кристаллизация, происходит через образование и рост зародышей новой (твердой) фазы. При температуре, равной ТНКП, скорость возникновения зародышей кристаллов (скорость зарождения центров кристаллизации) равна скорости их распада. Чтобы скорость зарождения центров кристаллизации парафинов превысила скорость их распада, необходимо переохлаждение нефти ниже ТНКП. Переохлаждение необходимо также для роста кристаллов, хотя при зарождении кристаллов оно оказывает большее ускоряющее действие, чем при их росте. Таким образом, образование АСПО в нефтепромысловых системах происходит только там, где температура нефти опускается **ниже** ТНКП⁸. Для практики важными являются два вопроса: 1) на сколько градусов нужно переохладить нефть ниже ТНКП, чтобы началась интенсивная кристаллизация парафинов и образование АСПО; 2) как скорость образования АСПО зависит от переохлаждения.

Авторы изучали кинетику образования АСПО (парафинов) из нефти Ван-Еганского месторождения (Западная Сибирь, Нижневартровский район) на холодном стержне. Характеристики нефти приведены в табл. 1.2. Рабочая площадь холодного стержня была 89 см², количество АСПО, осаждавшихся на холодном стержне, определяли взвешиванием. Условия проведения экспериментов и основные полученные результаты приведены в табл. 1.3.

Таблица 1.2. Основные показатели безводной ($H_2O < 0,1$ % масс.) дегазированной нефти, использовавшейся при изучении кинетики образования АСПО на холодном стержне

Плотность при 20 °С, кг/м ³	860
Динамическая вязкость при 20 °С, мПа·с	18
Концентрация парафинов, % масс.	1,5
ТНКП, °С	39
Максимальная температура текучести, °С	< -33
Минимальная температура текучести, °С	< -33
Асфальтены/смолы	0,06

Данные табл. 1.3 показывают, что при одном и том же времени опыта вес АСПО, выделяющихся на холодном стержне, больше при большем переохлаждении; средняя (за время опыта) скорость образования АСПО уменьшается с увеличением времени опыта. Мы попытались количественно описать процесс выделения АСПО на холодном стержне, исходя из следующих предпосылок: количество выделяющихся АСПО зависит от скорости зарождения центров кристаллизации парафинов и от скорости роста кристаллов; скорость образования АСПО уменьшается с течением времени. Из теории кристаллизации известно,

⁸ Сказанное подтверждает сделанный ранее вывод: ТНКП, измеренная методом микроскопии в поляризованном свете или методом холодного стержня, всегда ниже истинной ТНКП.

Таблица 1.3. Основные результаты, полученные при изучении кинетики образования АСПО на холодном стержне

№ п/п	Переохлаждение холодного стержня относительно ТНКП ($\Delta T_{\text{хс}}$), С	Длительность опыта, ч	Вес выделившихся АСПО, г/см ²	Средняя (за время опыта) скорость образования АСПО	
				г/(см ² ·ч)	мм/год*
1	37	4,5	0,0048	0,00107	106,9
2	37	8,0	0,0076	0,00095	94,4
3	37	24,0	0,0135	0,00056	55,9
4	27	8,0	0,0030	0,00038	37,7
5	27	24,0	0,0057	0,00024	23,5

* Для пересчета скорости образования АСПО из г/(см²·ч) в мм/год плотность АСПО принята 880 кг/м³.

что скорость зарождения центров кристаллизации зависит от переохлаждения как $a_1 \cdot \exp(-a_2/\Delta T^2)$, а скорость роста кристаллов как $a_3 \cdot \exp(-a_4/\Delta T)$. Мы приняли, что количество выделяющихся АСПО пропорционально $a_5 \cdot \exp(-a_6/\Delta T^n)$, где $1 < n \leq 2$. Замедление процесса с течением времени можно описать функцией вида $f(t) = a_7 t / (t + a_8)$, где t – время. «Сконструированная» функция имеет вид: $M_{\text{АСПО}} = (a_7 t / (t + a_8)) \cdot a_9 \cdot \exp(-a_{10}/\Delta T_{\text{хс}}^n)$, где $M_{\text{АСПО}}$ – вес АСПО, выделяющихся на холодном стержне, г/см². Коэффициенты a_7 – a_{10} и показатель степени при $\Delta T_{\text{хс}}$ подобрали так, чтобы функция хорошо описывала полученные экспериментальные данные. В результате получилась следующая формула (единица времени – ч):

$$M_{\text{АСПО}} (\text{г/см}^2) = \frac{0,046t}{t + 10} \cdot e^{-1280/\Delta T_{\text{хс}}^2}, \quad (1.2)$$

которая описывает выделение АСПО на холодном стержне (рис. 1.6)⁹.

Если принять, что формула (1.2) действительно описывает существенные особенности процесса выделения АСПО на холодном стержне, то можно расчетным путем, без проведения трудоемких экспериментов, проанализировать, как будут выделяться АСПО при различных $\Delta T_{\text{хс}}$. Дифференцирование (1.2) по времени дает мгновенную скорость образования АСПО ($V_{\text{АСПО}}$, г/(см²·ч)):

$$V_{\text{АСПО}} (\text{г/см}^2 \cdot \text{ч}) = \frac{23}{50t^2 + 1000t + 5000} \cdot e^{-1280/\Delta T_{\text{хс}}^2}. \quad (1.3)$$

Зависимость мгновенной скорости образования АСПО от времени при различных $\Delta T_{\text{хс}}$ приведена на рис. 1.7 (для наглядности скорость образования АСПО дана в мм/год).

Как видно из данных рис. 1.7, скорость образования АСПО максимальна в нулевой момент времени и уменьшается с течением времени, что согласуется с

⁹ Оказалось, что формула (1.2) хорошо описывает выделение АСПО на холодном стержне из разной нефти, если по результатам хотя бы двух опытов подобрать числовые коэффициенты.

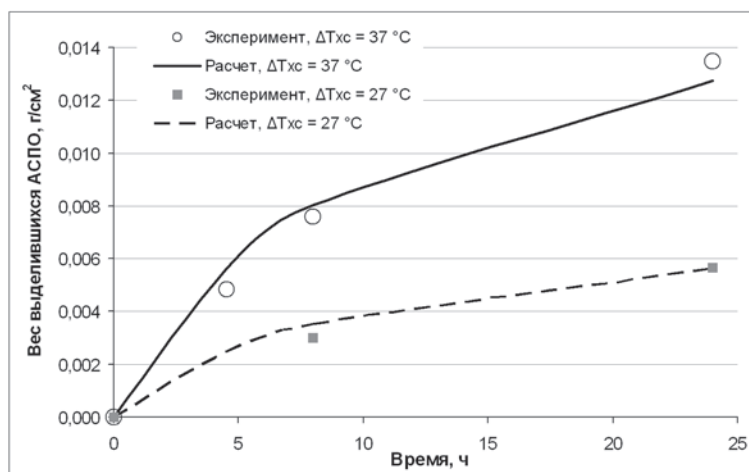


Рис. 1.6. Зависимость веса АСПО, выделяющихся на холодном стержне, от времени и от переохлаждения холодного стержня относительно ТНКП ($\Delta T_{\text{хс}}$). Данные экспериментов и расчет по формуле (1.2)

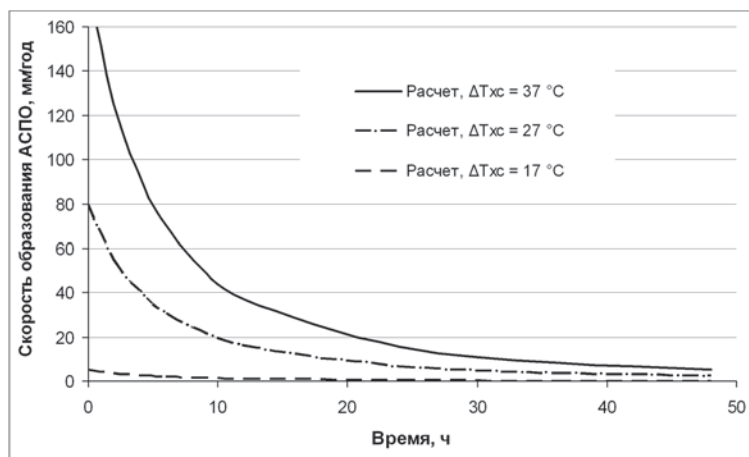


Рис. 1.7. Зависимость мгновенной скорости образования АСПО на холодном стержне от времени при различных $\Delta T_{\text{хс}}$. Расчет по формуле (1.3)

результатами лабораторных экспериментов (табл. 1.3) и промышленными данными; скорость образования АСПО сильно зависит от переохлаждения. Физически снижение мгновенной скорости образования АСПО с течением времени можно объяснить тем, что выделяющиеся АСПО теплоизолируют холодный стержень (равно как и стенку НКТ или трубопровода) и уменьшают переохлаждение. Вторым фактор, приводящий к снижению скорости образования АСПО во времени, – перемешивание нефти в ячейке холодного стержня (течение жидкости в скважинах и трубопроводах). С увеличением толщины отложений их внешние (обращенные к

потоку) слои обогащаются нефтью, становятся более рыхлыми и легче «смываются» потоком. Поэтому в трубопроводах ССН толщина слоя АСПО, как правило, не превышает 20 мм даже при длительных сроках эксплуатации.

Численные значения коэффициентов, входящих в формулу (1.2), зависят от физико-химических свойств нефти и скорости потока жидкости. Числитель показателя степени экспоненты является по физическому смыслу энергией активации образования АСПО из данной нефти, деленной на RT , где R – универсальная газовая постоянная, T – температура Кельвина. Если известно, что при одном и том же переохлаждении за время t_1 и t_2 на стенке трубопровода выделяется m_1 и m_2 (г) АСПО соответственно, то с помощью электронных таблиц легко подобрать коэффициенты формулы (1.2) (показатель степени при $\Delta T_{\text{хс}}$ обычно равен двум) и использовать ее для оценки образования АСПО за произвольный промежуток времени и при другом переохлаждении, т.е. в других трубопроводах, транспортирующих ту же нефть при близких гидродинамических условиях.

При изучении образования АСПО из нефти Ван-Еганского месторождения было также установлено, что вес АСПО, выделяющихся на холодном стержне из водонефтяной эмульсии, не зависит от содержания воды в эмульсии (вплоть до 90 % масс.) и близок к значениям, полученным для нефти, содержащей менее 0,1 % масс. H_2O . То есть присутствие водной фазы не влияет на процесс кристаллизации парафинов. Очевидно, механизм кристаллизации парафинов из водонефтяной эмульсии такой же, как и из безводной нефти.

Теперь ответим на вопросы, поставленные в начале данного раздела. Для того чтобы началась интенсивная кристаллизация парафинов и выделение АСПО, нефть, как правило, должна быть значительно, на 25–35 °С, переохлаждена ниже ТНКП^{10} ; скорость образования АСПО максимальна в нулевой момент времени, уменьшается с течением времени и экспоненциально уменьшается при уменьшении переохлаждения.

1.6. АНАЛИЗ НЕФТИ НА ПАРАФИНЫ И АСФАЛЬТЕНЫ

Возможность кристаллизации парафинов из нефти и интенсивность образования АСПО не связаны напрямую с концентрацией парафинов в нефти. Справедливо следующее утверждение: если нефть парафинистая (по классификации [3]), то АСПО будут образовываться в нефтепромысловой системе и, в первую очередь, в добывающих скважинах; если нефть малопарафинистая, то это не означает, что в нефтепромысловой системе не будет происходить интенсивного образования АСПО. Для асфальтенов это утверждение несправедливо: часто нефти, содержащие значительное количество асфальтенов (до 6 %), являются стабиль-

¹⁰ Авторы исследовали образование АСПО из нефти Ван-Еганского месторождения в 2000 г. Тогда же и были сформулированы основные выводы, приведенные выше. С 2000 г. получены многочисленные промышленные данные, подтверждающие сделанные выводы, см., напр., [34].

ными по асфальтенам, в то же время асфальтены могут интенсивно выделяться из нефти, в которой их концентрация составляет 0,5–3,0 %.

Методы измерения концентрации парафинов в нефти по ГОСТ 11851–85 предусматривают предварительное удаление смолисто-асфальтеновых веществ из нефти: осаждение асфальтенов гептаном и адсорбция смол силикагелем (метод А) или вакуумная перегонка нефти с отбором фракций 250–500 °С (метод Б). Далее по методу А парафины выделяют из обессмоленной нефти смесью ацетона и толуола при –20 °С; по методу Б парафины выделяют из фракций 250–500 °С смесью спирта и эфира при температуре –20 °С. Выделившиеся парафины взвешивают и рассчитывают массовую концентрацию парафинов в нефти. Сходимость метода А – процент от среднеарифметического двух последовательных определений – 17–19 % (в зависимости от концентрации парафинов в образце); воспроизводимость – процент от среднеарифметического двух определений – 68–69 % (в зависимости от концентрации парафинов в образце). В некоторых лабораториях применяют следующий метод: навеску нефти растворяют в толуоле и кипятят (до нескольких часов) с Фуллеровой землей (белая глина с высокими сорбционными свойствами) для удаления смолисто-асфальтеновых веществ; раствор охлаждают, фильтруют и выделяют парафины ацетоном при –20 °С в течение 4–8 ч.

Определить содержание парафинов в нефти можно и методом ГЖХ. Использование ГЖХ позволяет не только измерить общую концентрацию парафинов в нефти (или образце АСПО), но и их качественный и количественный состав – молекулярно-массовое распределение. Молекулярно-массовым распределением алканов (распределением алканов) называют гистограммы, в которых по оси абсцисс отложены молекулярные веса парафинов (в виде количества атомов углерода C_{16} – C_{70}), а по оси ординат – их концентрация в образце, выраженная в массовых процентах.

Для исследования качественного и количественного составов углеводородов (парафинов) в нефти используют газовые хроматографы с пламенно-ионизационными детекторами (ПИД) [35–37]. Разделение проводят на неполярных колонках типа SE-52 при программировании температуры от 100 до 290 °С со скоростью 4 °С/мин [11]. Однако для определения более тяжелых углеводородов вплоть до C_{70} и выше необходимо использовать колонки, предназначенные для высокотемпературных анализов, например DB-5HT или Ultra ALLOY-5HT. Для ввода пробы рекомендуется использовать инжектор с программированием температуры. Так, для определения качественного и количественного составов парафинов в нефти и АСПО используют газовый хроматограф Shimadzu GC-2010 с ПИД и инжектором с программированием температуры. Разделение проводят на колонке DB-5HT (длина 30 м, внутренний Ø 0,32 мм, толщина пленки фазы 0,1 мкм) при программировании температуры от 50 °С (3 мин) до 400 °С, скорость подъема температуры 20 °С/мин. Газ-носитель – гелий, линейная скорость 40 см/с. Температура детектора 420 °С. Начальная температура инжектора 100 °С

(30 с), затем подъем до 400 °С со скоростью 100 °С/мин, делитель потока 1 : 40. Хроматограф калибруют по смеси стандартов углеводородов, например C_{10} – C_{40} (фирма «Fluka») или ASTM-D5442 (фирма «Supelco»). Для анализа точную навеску нефти (10–20 мг) растворяют в 10 мл четыреххлористого углерода или циклогексана. Типичная хроматограмма приведена на рис. 1.2.

Следует отметить, что при анализе углеводородов с более чем 20 углеродными атомами количество возможных компонентов, в том числе и изомеров, в смеси настолько велико, что разделить их с помощью хроматографа с одной капиллярной колонкой невозможно [38]. Поэтому для разделения нефтяных углеводородов все шире применяют двумерную газовую хроматографию (ГХ/ГХ) [39–44]. В работе [44] показано, что даже при использовании двумерной газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием (ГХ/ГХ-МС) невозможно полное разделение пиков таких углеводородов, как парафины, олефины и цикланы. Поэтому при анализе нефти, нефтяных фракций и осадков парафинов одномерной ГЖХ правильнее говорить не об отдельном пике *n*-алкана и даже алканов, а о пике углеводородов с определенным количеством атомов углерода. Поэтому, например, говоря парафин C_{20} , мы подразумеваем, что в данном пике могут присутствовать нормальные и изоалканы, циклоалканы и алкены с количеством атомов углерода 20.

Вид распределения алканов в АСПО дает информацию о том, в каких условиях эти АСПО образовались. Это возможно благодаря тому, что накоплены и обобщены данные о распределении алканов в АСПО, образовывавшихся в различных условиях и в разных местах нефтепромысловых систем. Отметим, что приведенная ниже информация носит самый общий характер. Сделав такую оговорку, далее мы опустим слова «обычно», «часто», «как правило» и др. Как уже было отмечено, первыми начинают кристаллизоваться парафины с более высокой молекулярной массой, а интенсивная кристаллизация парафинов и выделение АСПО начинаются при переохлаждении нефти на 25–35 °С ниже ТНКП. Поэтому высокая концентрация парафинов C_{30+} наблюдается в АСПО, если нефть находилась при температуре на 25–30 °С ниже ТНКП. Повышенная концентрация парафинов C_{20} – C_{30} характерна для АСПО, образующихся при охлаждении нефти более чем на 30 °С ниже ТНКП и при низкой скорости потока. Значительное количество парафинов C_{20} – C_{30} (по сравнению с парафинами C_{30+}) наблюдается в АСПО, образующихся в резервуарах промысловых сборных пунктов и товарных парков при температуре минимум на 30 °С ниже ТНКП. На рис. 1.8 приведены типичные распределения алканов в АСПО из наземного оборудования.

Какую информацию можно получить из данных, приведенных на рис. 1.8? Рисунок 1.8а – АСПО образовались при температуре минимум на 30 °С ниже ТНКП, этот вид распределения характерен для резервуаров, концентрации парафинов C_{20} – C_{29} и C_{30+} различаются незначительно, низкая общая концентрация парафинов в образце. Рисунок 1.8б – АСПО образовались при температуре на 25–30 °С ниже ТНКП. Рисунок 1.8в, г – АСПО образовались на участке трубопровода, где темпе-

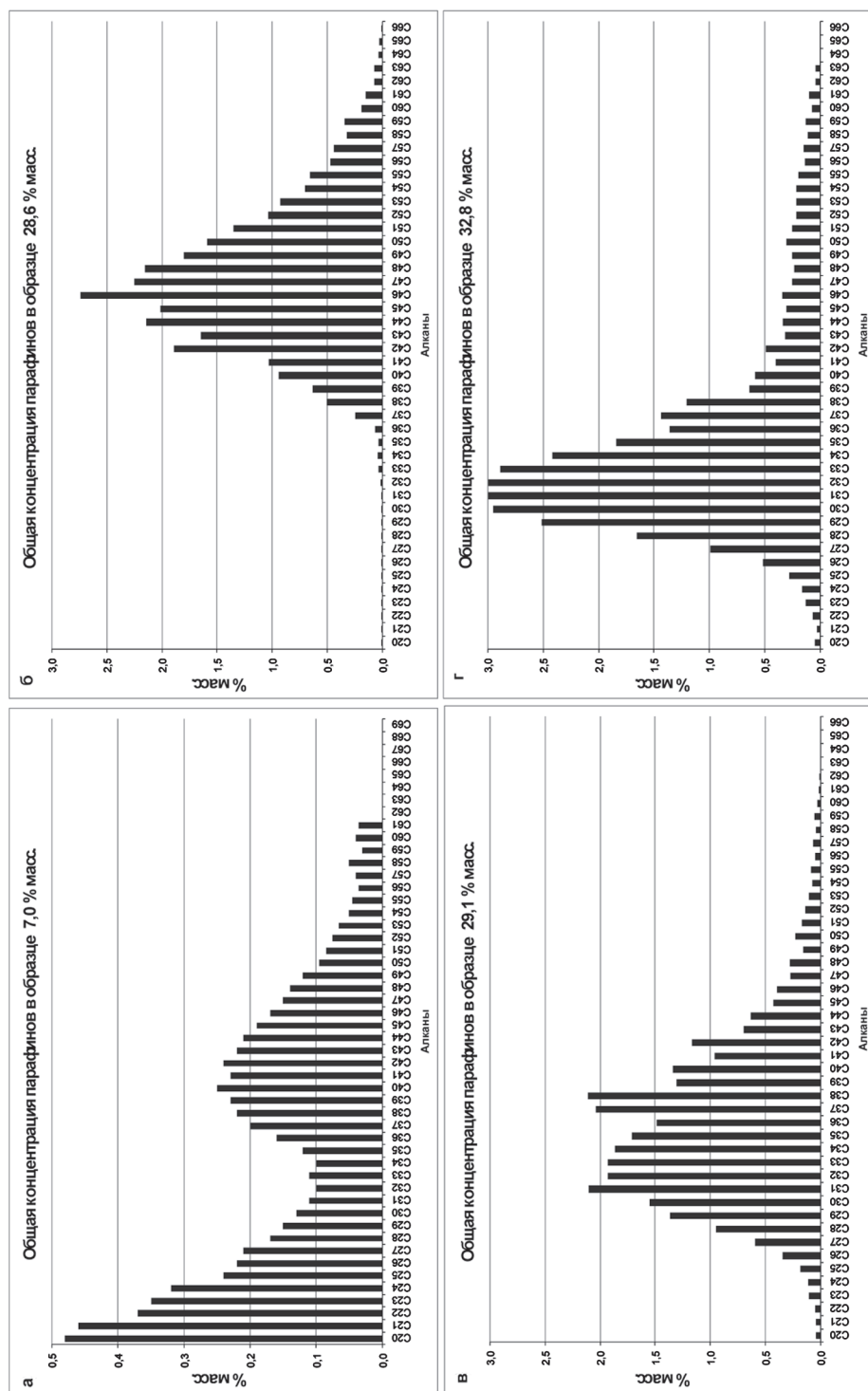


Рис. 1.8. Типичные распределения алканов в АСПО из наземного оборудования. а – АСПО из резервуара хранения нефти, общая концентрация парафинов – 7,0 %, $C_{20}-C_{29}$ – 2,97 %, C_{30+} – 4,03 %; б – АСПО из трубопровода, общая концентрация парафинов – 28,6 %, $C_{29}-0,08$ %, C_{30+} – 28,52 %; в – АСПО из трубопровода, общая концентрация парафинов – 32,8 %, $C_{20}-C_{29}$ – 6,37 %, C_{30+} – 26,43 %; г – АСПО из трубопровода, общая концентрация парафинов – 29,1 %, $C_{20}-C_{29}$ – 3,76 %, C_{30+} – 25,34 %

ратура была ниже ТНКП более чем на 30 °С, вероятно, при относительно низкой скорости потока. Если предположить, что на рис. 1.8в, г представлены распределения алканов в образцах АСПО, отобранных из одного и того же трубопровода, то АСПО рис. 1.8г образовались на более холодном участке трубопровода, о чем говорит увеличение концентрации парафинов $C_{20}-C_{29}$.

Для измерения концентрации асфальтенов в нефти предложено множество сходных между собой методов. Суть этих методов – коагуляция асфальтенов при сильном разбавлении нефти соответствующими растворителями. Например, навеску нефти растворяют в 30-кратном объеме петролейного эфира, раствор отстаивают, отфильтровывают, растворяют осадок в бензоле и взвешиванием определяют асфальтены после отгона бензола [45]. Стандарты по измерению концентрации асфальтенов в нефти: ГОСТ 11858–66 «Нефть и нефтепродукты. Метод определения содержания асфальтово-смолистых веществ»¹¹ и ASTM D 6560–00 «Standard Test Method for Determination of Asphaltenes (Heptane Insolubles) in Crude Petroleum and Petroleum Products».

1.7. ИНГИБИТОРЫ ПАРАФИНООТЛОЖЕНИЙ

Ингибиторами парафиноотложений называются химические вещества и их смеси, которые при добавлении их к нефти в соответствующей концентрации влияют на процесс кристаллизации парафинов таким образом, что либо понижается температура текучести нефти, либо снижается низкотемпературная вязкость нефти, связанная с кристаллизацией парафинов, либо снижается количество парафинов, выпадающих в осадок (и образующих АСПО).

Таким образом, добавление ингибиторов парафиноотложений (ИПО) к нефти может приводить к трем разным эффектам, которые не обязательно связаны между собой. Хотя для многих ИПО и наблюдается корреляция между понижением ТТ и снижением низкотемпературной вязкости нефти, тем не менее в общем случае эта корреляция выражена слабо: ИПО, значительно понижающий ТТ конкретной нефти, может лишь незначительно снижать ее вязкость и наоборот. И уж совсем не обязательно ИПО, понижающий ТТ данной нефти, будет снижать количество парафинов, выпадающих в осадок (т.е. образующих АСПО). В зависимости от того, какой из трех эффектов достигается при добавлении ИПО к нефти, их принято делить на понизители ТТ (pour point depressors), понизители вязкости и собственно ингибиторы парафиноотложений (wax inhibitors), т.е. вещества, снижающие количество парафинов, выпадающих в осадок. Такое деление, получившее широкое распространение, является чисто условным, потому что одно и то же вещество при добавлении его к разной нефти может либо понижать ТТ или вязкость, либо снижать количество парафинов, выпадающих в осадок. Итак, первая особенность ИПО – высокая избирательность (специфичность) их действия на

¹¹ В настоящее время не действует.

нефть: ИПО, снизивший ТТ одной нефти на 20 °С, может не изменить ТТ другой нефти даже на один градус или вообще повысить ее. Вторая особенность ИПО – для получения максимального эффекта их необходимо добавлять в нефть при температуре выше ТНКП, только тогда они смогут в наибольшей степени повлиять на процесс кристаллизации парафинов. Третья особенность ИПО – относительно высокие дозировки – в среднем 300–700 мг/л (хотя нередко требуемый эффект может быть достигнут и при 50–100 мг/л) – и относительно высокая стоимость.

Современные ИПО – это высокомолекулярные полимеры: полиэтилены (с молекулярным весом более 6000), полиолефины, полиакрилаты, полиметакрилаты, сополимеры этилена и полярных мономеров – полиэтиленвинилацетат (концентрация винилацетата от 20 до 80 % масс.), полиоктадецилакрилат, полимеры на основе эфиров полисахаридов и жирных кислот и др. Одним из перспективных ИПО, обладающим менее выраженным, по сравнению с другими ИПО, специфическим действием, считается полиэтиленвинилацетат с концентрацией винилацетата от 30 до 38 % масс. и молекулярным весом около 35000.

Общей теории действия полимерных ИПО пока не существует (во многих странах проводятся исследования, выявляющие те или иные закономерности процесса), идет интенсивное накопление фактического материала. Общепринятая точка зрения состоит в том, что ИПО проявляют себя тремя различными способами. Первый механизм действия: ИПО формирует на поверхности растущих кристаллов парафинов области дефектов, которые влияют на дальнейший рост кристалла (рост либо прекращается, либо замедляется). В результате парафиновая сетка образуется при более низкой температуре: ИПО понижает ТТ и низкотемпературную вязкость нефти. Однако, как мы уже отмечали, прямой зависимости между тем, на сколько градусов ИПО понижает ТТ и как сильно он снижает вязкость, не установлено. Поскольку ИПО по первому механизму действия изменяют кристаллы парафинов, их называют также модификаторами кристаллов парафинов (*crystal modifiers*). Второй механизм действия ИПО: ингибитор не уменьшает размеров и не изменяет вида растущих кристаллов парафинов, но, адсорбируясь на их поверхности или сокристаллизуясь, изменяет их поверхностные свойства так, что уменьшается адгезия кристаллов друг к другу и к твердым поверхностям (например, к металлическим стенкам труб и оборудования): кристаллы парафинов находятся в нефти в виде суспензии, не выпадают в осадок и не отлагаются на нефтепромысловом оборудовании. Третий механизм действия ИПО заключается в том, что они создают в нефти большое количество центров кристаллизации для кристаллов парафинов, в результате чего парафины кристаллизуются в виде большого количества очень мелких кристаллов, которые не соединяются друг с другом и долгое время могут находиться в нефти, не выпадая в осадок. Исследователи сходятся во мнении, что, вероятнее всего, ИПО проявляют все три механизма действия одновременно с преобладанием того или другого в каждом конкретном случае, в зависимости от свойств нефти и растворенных в ней парафинов. Сходные сополимеры показывают различное действие

в зависимости от физико-химических свойств нефти, и даже близкие полимеры, произведенные из одного и того же мономера, но отличающиеся средним молекулярным весом, проявляют совершенно различные свойства как ингибиторы парафиноотложений.

Коммерческие продукты ИПО представляют собой растворы полимеров в ароматических растворителях с концентрацией полимера от 5 до 20 %. Некоторые технологические (эксплуатационные) свойства ИПО затрудняют их использование, особенно в холодных климатических зонах. Так, ИПО, как правило, имеют высокую вязкость даже при комнатной температуре и непригодны для перекачки насосами уже при 0 °С, более концентрированные растворы – при 10–15 °С, следовательно, перед применением их необходимо разогревать. Наличие в коммерческих продуктах ароматических растворителей дает высокую температуру вспышки – 35–45 °С и третий класс опасности по ГОСТ 12.1.007–76 (умеренно опасно по воздействию на организм человека). В сочетании с относительно высокими дозировками и стоимостью это приводит к тому, что ИПО до сих пор не нашли широкого применения для предотвращения образования АСПО в добывающих скважинах: применение специальных НКТ представляется нефтедобывающим предприятиям более оправданным и технически, и экономически (см. разд. 1.8).

При добыче нефти ИПО используют для: 1) снижения количества парафинов, выпадающих в осадок и образующих АСПО, т.е. для предотвращения образования АСПО; 2) понижения ТТ; 3) снижения низкотемпературной вязкости нефти, связанной с кристаллизацией парафинов. Эффективность ИПО оценивают по результатам лабораторных испытаний, в зависимости от того, какого эффекта хотят добиться.

В первом случае лабораторные испытания проводят с использованием холодного стержня: измеряют вес АСПО, осаждающихся на холодном стержне без ИПО ($M_{\text{АСПО}}$) и при добавлении ИПО в нефть ($M_{\text{АСПО1}}$), и рассчитывают параметр, называемый защитным эффектом ингибирования (процент защиты, защитное действие ингибитора):

$$z_{\text{ИПО}} = \frac{M_{\text{АСПО}} - M_{\text{АСПО1}}}{M_{\text{АСПО}}} \cdot 100 \%, \quad (1.4)$$

где $z_{\text{ИПО}}$ – защитный эффект ингибирования. По результатам лабораторных испытаний (когда $z_{\text{ИПО}}$ составляет 60–80 % и более) ИПО рекомендуют к опытно-промышленным испытаниям. В промысловых условиях измерить количество образующихся АСПО прямыми измерениями возможно лишь в крайне редких случаях (не существует не только стандартов, но даже общепринятых методик измерения количества образующихся АСПО в промышленных условиях). Поэтому защитный эффект ИПО при предотвращении образования АСПО в промышленных условиях рассчитывают по формуле (1.4), но с использованием других показателей, о которых мы расскажем в следующих разделах.

В двух других случаях оценки эффективности ИПО – при понижении ТТ и снижении вязкости – результаты лабораторных испытаний представляют в явном виде: на сколько градусов ИПО снизил ТТ или на сколько понизил вязкость нефти при определенной температуре. Этого бывает достаточно при промышленном использовании ИПО с указанными целями. Например, установленные на месторождении насосы рассчитаны на перекачку нефти, имеющей вязкость не более 1,0 сПа·с, в результате ввода в эксплуатацию скважин, расположенных на дальних кустах месторождения, температура нефти на приеме насосов в зимнее время понижается до 0 °С и вязкость нефти возрастает до 1,2 сПа·с, предлагаемый к промышленному применению ИПО снижает вязкость нефти при 0 °С до 0,8 сПа·с, очевидно, что применение данного ИПО устраняет возникшую проблему.

1.8. МЕТОДЫ ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ ОБРАЗОВАНИЯ АСПО В ДОБЫВАЮЩИХ СКВАЖИНАХ. УДАЛЕНИЕ АСПО

Образование АСПО на внутренней поверхности НКТ добывающих скважин уменьшает внутренний диаметр НКТ, что приводит к снижению производительности (пропускной способности) НКТ и к уменьшению количества жидкости, добываемого скважиной (к снижению дебита скважины). При механизированном способе добычи снижается эффективность работы насосных установок, происходит выход из строя установок погружных электрических центробежных насосов (УЭЦН). Для восстановления работы скважин требуется проводить ремонт подземного оборудования. В конечном счете, образование АСПО в скважинах приводит к снижению добычи нефти. Чтобы обеспечить нормальную эксплуатацию скважин в условиях образования АСПО, необходимо либо предотвращать отложение АСПО, либо периодически удалять образовавшиеся АСПО тем или иным способом (проводить депарафинизацию скважин).

В процессе эксплуатации скважины ее дебит может снижаться вследствие различных причин. Как определяют, что снижение дебита произошло в результате образования АСПО? Прежде всего, по аналогии, используя опыт работы, накопленный на данном месторождении. Если известно, что в скважинах, добывающих нефть из определенных пластов данного месторождения, происходит образование АСПО, то снижение дебита очередной скважины, добывающей нефть из тех же пластов, может быть вызвано именно АСПО. Для выявления (подтверждения) образования АСПО в скважинах необходимо производить осмотр НКТ и УЭЦН при каждом извлечении их на поверхность в процессе проведения подземных и капитальных ремонтов скважин, а также при всех работах, связанных с подъемом лифтового оборудования. На месторождениях, как правило, имеются достаточно полные статистические данные: где АСПО уже наблюдали; какова скорость образования АСПО (через сколько дней скважина запарафинивается), в зависимости от того, из каких пластов добывают нефть, дебитов и обводненности добываемой

продукции (так называемый осложненный фонд скважин); характерная для данного месторождения глубина образования АСПО; и др. Подробные данные для многих месторождений можно найти в литературе [4, 6–8, 46, 47]. Если статистика еще не наработана, то имеет смысл определить ТПКН в устьевых пробах из скважин, проанализировать, в каких скважинах температура по стволу скважины опускается ниже ТНКП и составить список скважин, в которых потенциально может происходить образование АСПО, начать работу по выявлению осложненного фонда скважин. В фонтанных скважинах и при механизированном способе добычи с помощью УЭЦН подтвердить наличие АСПО в НКТ и определить интервал, где образовались АСПО, можно с помощью спуска в НКТ шаблонов и специальных устройств для измерения толщины АСПО [6]. При добыче нефти штанговыми глубинными насосами (ШГН) выявить образование АСПО можно с помощью анализа изменения нагрузки на головку балансира станка-качалки: отклонение максимальных и минимальных нагрузок от расчетных величин более чем на 8 % говорит о наличии АСПО на поверхности оборудования [6].

Методы предотвращения образования АСПО в скважинах делятся на две группы – применение специальных НКТ и использование ингибиторов парафиноотложений.

Специальные НКТ – это НКТ с различными покрытиями внутренней поверхности, снижающими шероховатость и уменьшающими прилипание (адгезию) АСПО. Чем более гладкой является внутренняя поверхность НКТ, тем хуже будут сцеплены с ней АСПО и тем больше вероятность, что АСПО будут сорваны потоком. Для уменьшения адгезии АСПО внутреннюю поверхность НКТ покрывают эмалями, эпоксидными покрытиями, стеклом, различными лакокрасочными материалами. В [4] описан опыт применения НКТ с силикатно-эмалевым покрытием по ТУ 14–2Р–370–2003 (ЗАО «ЭМАНТ») на месторождениях Вала Гамбурцева в 2004 г. Покрытие представляет собой композицию на основе силикатов. НКТ 73 × 5,5 мм группы прочности «Е» характеризуются высокой степенью гладкости, абразивной устойчивостью, термостойкостью. Применение труб с указанным покрытием значительно (в 4–6 раз) увеличило межочистной период и повысило межремонтный период работы скважин. Опытные испытания были проведены на 36 скважинах, по всем скважинам получен положительный результат. К специальным НКТ относятся и термоизолированные НКТ, также описанные в [4]. Термоизолированная лифтовая труба (ТЛТ) состоит из внутренней трубы $\varnothing 60,3 \times 5,0$ мм с силикатно-эмалевым покрытием, наружной трубы $\varnothing 88,9 \times 6,5$ мм и расположенной между ними термоизоляции, в межтрубном пространстве создан вакуум. В результате применения ТЛТ на одной из скважин Хасырейского месторождения температура на устье скважины повысилась с 4 до 18 °С, межочистной период увеличился с 3 до 12 ч.

Ингибиторы парафиноотложений при правильном их выборе и применении являются действенным средством предотвращения образования АСПО в скважинах. Рассмотрим технологии применения ИПО. Подачу ингибиторов в добываю-

щие скважины (обработки скважин ингибиторами) осуществляют следующими способами.

1. Периодическое нагнетание раствора ингибитора в призабойную зону продуктивного пласта (ПЗП). В дальнейшем при работе скважины ингибитор постепенно «вымывается» из ПЗП добываемой жидкостью и вместе с ней поступает в подземное оборудование скважины, предотвращая образование АСПО. ПЗП используют как естественный дозатор.

2. Периодическая подача раствора ингибитора в кольцевое пространство между обсадной колонной и НКТ (затрубное пространство скважины или затруб). Раствор ингибитора, более тяжелый, чем находящаяся в затрубном пространстве газированная жидкость, опускается до приема насоса или НКТ, частично разбавляясь жидкостью затрубного пространства и, смешиваясь с добываемой жидкостью, поступает в насос и НКТ. Дозатором является затрубное пространство скважины.

3. Постоянная подача ингибитора на прием насоса с помощью ДУ и специальных трубок, которые при подземном ремонте устанавливают с внешней стороны НКТ от устья скважины до приема насоса, выводят из скважины через фонтанную арматуру и подключают к насосу ДУ.

При любом способе подачи ИПО в скважины необходимо, чтобы выполнялось обязательное условие их успешного применения – добавление к нефти при температуре выше ТНКП.

Последний способ является наиболее предпочтительным и в то же время наиболее дорогим по стоимости аппаратного оформления. При постоянной подаче ингибитора на прием насоса с помощью ДУ и специальных трубок к каждой скважине, подземное оборудование которой необходимо защищать ингибиторами парафиноотложений, должна быть подключена отдельная ДУ.

Периодическое нагнетание раствора ингибитора в ПЗП обычно проводят во время подземных ремонтов скважин непосредственно перед спуском подземного оборудования и после промывки скважины до искусственного забоя. Ингибитор нагнетают (закачивают) в пласт в виде 10–15 %-ного раствора. В качестве растворителя используют нефть. Для того чтобы продуктивный пласт работал как естественный дозатор, т.е. ингибитор вымывался бы добываемой жидкостью из ПЗП длительное (30–90 сут) время, а не 2–4 дня, раствор ингибитора необходимо не только закачать в ПЗП, но и прокачать («продавить») вглубь пласта. Для этого после нагнетания раствора ингибитора в ПЗП дополнительно нагнетают определенный объем нефти. Накопленный мировой практикой опыт показывает, что для достижения хороших результатов достаточно продавить раствор ингибитора на ~ 2 м вглубь пласта. То есть объем нефти, который необходимо нагнетать в пласт после раствора ингибитора, рассчитывают как объем прямого цилиндра радиусом 2 м и высотой, равной высоте интервала перфорации. Технология обработки скважины методом нагнетания раствора ингибитора в ПЗП включает следующие основные операции:

- выбор ингибитора и определение его концентрации, обеспечивающей в данной системе необходимый защитный эффект;
 - расчет массы ингибитора для нагнетания в ПЗП, расчет объема нефти для приготовления 10–15 %-ного раствора ингибитора и расчет объема нефти, нагнетаемой в ПЗП после раствора ингибитора;
 - спуск технологических НКТ на 2–3 м выше кровли интервала перфорации;
 - определение приемистости пласта: если она менее 100 м³/сут, то нагнетание раствора ингибитора в ПЗП проводить не следует;
 - приготовление 10–15 %-ного раствора ингибитора в бойлере или мерной емкости агрегата ЦА-320;
 - нагнетание раствора ингибитора в ПЗП (при закрытом затрубье) агрегатом ЦА-320;
 - продавка раствора ингибитора в пласт нефтью (при закрытом затрубье) агрегатом ЦА-320;
 - реагирование (скважину закрывают на 2–4 ч для того, чтобы ингибитор частично адсорбировался на породе пласта);
 - подъем технологических НКТ и спуск подземного оборудования;
 - запуск скважины и вывод ее на рабочий режим.
- Расчет массы (веса) ингибитора парафиноотложений для нагнетания в ПЗП производят по формуле:

$$M_{\text{ипзп}} = C_{\text{ипо}} Q_{\text{сж}} t_{\text{в}} 1000^{-1}, \quad (1.5)$$

где $M_{\text{ипзп}}$ – масса (вес) ингибитора парафиноотложений для нагнетания в ПЗП, кг; $C_{\text{ипо}}$ – концентрация ингибитора парафиноотложений в добываемой жидкости, обеспечивающая в данной системе требуемый (заданный) защитный эффект, мг/л (\approx г/л); $Q_{\text{сж}}$ – дебит скважины по жидкости, м³/сут (\approx т/сут); $t_{\text{в}}$ – планируемое время выноса ингибитора из пласта, сут (обычно не более 90 сут); 1000^{-1} – множитель перевода граммов в килограммы. Период активного ингибирования, т.е. *фактическое время выноса ингибитора в количестве, достаточном, чтобы концентрация ингибитора парафиноотложений в добываемой жидкости была не ниже $C_{\text{ипо}}$* , не равен планируемому времени выноса ингибитора из пласта. Период активного ингибирования зависит от дебита скважины: при малых дебитах период активного ингибирования больше $t_{\text{в}}$, при больших – меньше.

Технология обработки скважин методом периодической подачи раствора ингибитора в затрубное пространство является более простой по сравнению с описанной выше технологией нагнетания раствора ингибитора в ПЗП. Ингибитор подают в затрубное пространство скважин также в виде 10–15 %-ного раствора в нефти. Преимущество данной технологии, по сравнению с технологией нагнетания раствора ингибитора в ПЗП, заключается в том, что обработки можно производить во время эксплуатации скважин, а не только во время подземных ремонтов. Недостатком является необходимость более частых (в среднем 1–2 раза в месяц) обработок. Технология периодической подачи раствора ингибитора в затрубное пространство скважин состоит из следующих основных операций:

- выбор ингибитора и определение его концентрации, обеспечивающей в данной системе необходимый защитный эффект;

- расчет массы ингибитора для подачи в затрубное пространство скважины и расчет объема нефти для приготовления 10–15 %-ного раствора ингибитора парафиноотложений;

- приготовление раствора ингибитора в бойлере или мерной емкости агрегата ЦА-320;

- подача раствора ингибитора в затрубное пространство скважин агрегатом ЦА-320 без остановки УЭЦН.

Расчет массы (веса) ингибитора для подачи в затрубное пространство скважины производят по формуле:

$$M_{\text{ипзт}} = 2 C_{\text{ипо}} Q_{\text{сж}} t_o 1000^{-1}, \quad (1.6)$$

где $M_{\text{ипзт}}$ – масса (вес) ингибитора парафиноотложений для подачи в затрубное пространство скважины, кг; t_o – периодичность обработок скважины, сут; 1000^{-1} – множитель перевода граммов в килограммы; 2 – коэффициент, учитывающий, что около половины ингибитора выносится за первые несколько суток. Период активного ингибирования после обработки скважины методом подачи раствора ингибитора в затрубное пространство зависит от дебита скважины, динамического уровня жидкости в затрубном пространстве, газового фактора и глубины спуска УЭЦН. Периодичность обработок скважины (t_o) должна быть не больше периода активного ингибирования.

Эффективность ИПО при периодическом нагнетании раствора ингибитора в ПЗП или при периодической подаче раствора ингибитора в затруб определяют периодически спуская в НКТ шаблон или анализируя параметры работы скважин (изменения дебитов, изменения нагрузки на головку балансира станка-качалки и др. [6]). Например, до применения ИПО шаблон не проходил в НКТ на 10-е сут после очистки НКТ скребком, а после применения ИПО – на 20-е сут. Следовательно, ИПО в два раза снизил среднюю скорость образования АСПО, а защитный эффект, рассчитанный по формуле (1.4), составил 50 %. Аналогичные данные можно получить и при анализе изменения параметров работы скважин до и после применения ИПО. При постоянной подаче ИПО (в затрубное пространство скважины или на прием насоса) также необходимо контролировать эффективность его работы указанными методами.

Для удаления АСПО используют следующие (основные) методы:

- механический – очистка скребками различных конструкций с ручными или механизированными лебедками;

- тепловые (термические) – промывка горячей нефтью, промывка горячей водой с добавлением поверхностно-активных веществ (ПАВ), прогрев НКТ паром, использование стационарно установленных (проточных) или погружных электронагревателей;

– химические – использование углеводородных растворителей (нафтеновые растворители: нефрасы, ароматические углеводороды, нефтяные дистилляты, газовый бензин и др.) и моющих составов на водной основе с добавлением ПАВ;

– физические – использование ультразвука (стационарно установленные или погружные излучатели) или высокочастотного электромагнитного поля.

Методы удаления АСПО, за исключением механического, технологии и оборудование для их применения описаны в современных монографиях Ф.А. Каменщикова [6, 7], поэтому мы не будем на них останавливаться. Отметим, что очистка НКТ скребками остается одним из основных способов удаления АСПО на многих месторождениях [4].

1.9. МЕТОДЫ ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ ОБРАЗОВАНИЯ АСПО В ТРУБОПРОВОДАХ. УДАЛЕНИЕ АСПО

В этом разделе речь будет идти о таких трубопроводах, снижение производительности (пропускной способности) которых, вызванное образованием АСПО, может существенно снизить количество нефти, добываемой предприятием:

– протяженные трубопроводы, транспортирующие обводненную нефть до пунктов сбора (ПС) – дожимных насосных станций (ДНС), установок подготовки нефти (УПН), установок предварительного сброса воды (УПСВ), кустовых сборных пунктов (КСП), центральных перекачивающих станций (ЦПС);

– межпромысловые трубопроводы, транспортирующие обводненную или частично подготовленную нефть от одних ПС до других;

– трубопроводы, транспортирующие подготовленную нефть до товарных парков или коммерческих узлов учета нефти.

Об образовании АСПО в трубопроводе обычно начинают говорить тогда, когда давление в голове трубопровода (или перепад давления по длине трубопровода) заметно возрастает без видимых причин. Другими словами, когда перепад давления начинает заметно отклоняться от эмпирической, полученной на основании опыта предыдущей эксплуатации, или расчетной гидравлической характеристики трубопровода¹². «Без видимых причин» означает, что не изменились технологические параметры работы трубопровода (физико-химические свойства нефти, температурный профиль, обводненность транспортируемой продукции), не была произведена замена участков трубопровода и др. Своевременно выявить «аномальное» возрастание перепада давления не так просто. Добыча нефти в течение суток может существенно меняться, изменяется соответственно расход жидкости по трубопроводу и перепад давления. Если не сверяться с эмпирической или расчетной гидравлической характеристикой трубопровода, то увидеть

¹² Гидравлической характеристикой трубопровода называется зависимость потерь давления в трубопроводе от расхода жидкости.

тенденцию к возрастанию перепада давления нелегко. Однако можно рассчитать параметр, который покажет, что гидравлическая характеристика трубопровода изменилась. Этим параметром является отношение перепада давления к расходу во второй степени. Зависимость перепада давления от расхода для длинных¹³ трубопроводов описывается формулой Дарси–Вейсбаха [48]:

$$\Delta P = \lambda \cdot \frac{L\rho}{2d} \cdot \left(\frac{4Q_{\text{ТЖ}}}{\pi d^2} \right)^2, \quad (1.7)$$

где ΔP – потери давления на трение (перепад давления), Па; λ – безразмерный коэффициент гидравлического трения; L – длина трубопровода, м; $Q_{\text{ТЖ}}$ – расход (объемная скорость жидкости, дебит), м³/с; d – внутренний диаметр трубопровода, м; ρ – плотность жидкости, кг/м³. λ учитывает влияние на ΔP многих факторов, важнейшими из которых являются вязкость жидкости и шероховатость стенок трубы. Для расчета λ используют разные формулы для ламинарного и турбулентного течения. Формула Дарси–Вейсбаха показывает, что перепад давления пропорционален расходу во второй степени, а коэффициент пропорциональности зависит от длины трубопровода, его диаметра, плотности и вязкости жидкости и др. С определенными допущениями можно утверждать, что коэффициент пропорциональности содержит в себе интегральную информацию о трубопроводе и перекачиваемой жидкости: если изменятся свойства перекачиваемой жидкости или геометрические размеры трубопровода (например, уменьшение его эффективного внутреннего диаметра в результате образования АСПО), то изменится и коэффициент пропорциональности. Для удобства дальнейшего изложения назовем коэффициент пропорциональности между перепадом давления и «квадратом расхода» в формуле Дарси–Вейсбаха гидравлическим параметром трубопровода (ГП). Чтобы рассчитать ГП требуется информация, которая практически всегда доступна из режимных листов работы трубопроводов – перепад давления и дебит:

$$\text{ГП} = \lambda \cdot \frac{8L\rho}{\pi^2 d^5} = \frac{\Delta P}{Q_{\text{ТЖ}}^2}. \quad (1.8)$$

Анализ изменения ГП данного трубопровода с течением времени позволяет сделать выводы о том, происходит в трубопроводе образование АСПО или нет, а также контролировать эффективность мероприятий по предотвращению и удалению АСПО. Как видно из формулы (1.8), ГП обратно пропорционален d^5 , т.е. очень чувствителен к изменению внутреннего диаметра трубопровода. Если в результате образования АСПО внутренний диаметр трубопровода уменьшается даже на 1,2–2,0 мм, ГП, как правило, «чувствует» такое изменение. Если ГП возрастает с течением времени, то это **может** быть вызвано образованием АСПО.

¹³ Длинными называются трубопроводы, в которых местные потери давления меньше 5–10 % потерь давления по длине. Расчет длинных трубопроводов проводят без учета местных потерь. Нефтепроводы относятся к длинным трубопроводам.

Мы выделили слово «может», потому что увеличение ГП вызывают и другие причины:

- понижение температуры – увеличивается плотность и вязкость жидкости (см. формулу (1.8)), вязкость входит в λ ;
- увеличение вязкости жидкости за счет образования водонефтяной эмульсии;
- локальное уменьшение диаметра трубопровода в результате выделения воды в отдельную фазу и образования водных скоплений.

Если увеличение ГП не вызвано одной или несколькими указанными выше причинами и не изменились технологические параметры работы трубопровода, а температура нефти в трубопроводе (или его части) ниже ТНКП на 25–35 °С, то следует предполагать, что в трубопроводе образуются АСПО. Безусловно, желательно подтвердить предположение прямыми наблюдениями. Отложения АСПО можно обнаружить с помощью образцов контроля коррозии (рис. 1.3); если есть возможность, специальным пробоотборником отбирают пробу нефти со дна трубы и из срединной части потока и проводят ГЖХ анализ на парафины: при образовании АСПО проба со дна трубы бывает обогащена парафинами по сравнению с пробой из срединной части потока.

Если перепад давления при данном дебите превышает эмпирические или расчетные значения и установлено, что это вызвано образованием АСПО (т.е. уменьшением эффективного внутреннего диаметра трубопровода), то оценить толщину слоя АСПО можно по формуле (1.7), выразив d через остальные величины. Примем поверхность трубы гидравлически гладкой, т.е. такой, сопротивление которой не зависит от шероховатости [48], и для расчета λ воспользуемся коэффициентом трения Фэннинга ϕ [49]: $\phi = \lambda/4$; ϕ рассчитывают по формуле:

$$\phi = cRe^{-n}, \quad (1.9)$$

где Re – число Рейнольдса; c и n – коэффициенты, зависящие от характеристики потока. Для ламинарного потока $c = 16$, $n = 1$, для турбулентного $c = 0,046$, $n = 0,2$. Число Рейнольдса:

$$Re = \frac{4\rho Q_{ГЖ}}{\pi \mu d}, \quad (1.10)$$

где μ – динамическая вязкость. С учетом (1.9), (1.10) и $\lambda = 4\phi$ получим:

$$(d - 2\delta_{АСПО})^{5-n} = \frac{2c\rho L}{\Delta P} \cdot \left(\frac{\mu}{\rho}\right)^n \cdot \left(\frac{4Q_{ГЖ}}{\pi}\right)^{2-n}, \quad (1.11)$$

где $\delta_{АСПО}$ – толщина слоя АСПО. Не следует думать, что АСПО покрывают всю внутреннюю поверхность трубопровода слоем толщиной $\delta_{АСПО}$, формула (1.11) дает максимальную толщину отложений. Первоначально АСПО образуются на более или менее протяженном участке трубопровода, расположение которого зависит от физико-химических свойств нефти, профиля температуры по длине тру-

бопровода и гидродинамических условий. В дальнейшем, если не предпринимать мер для предотвращения образования АСПО и их удаления, АСПО распространяются по направлению движения потока. Там, где АСПО уже отложились, они теплоизолируют стенку трубопровода; переохлаждение на этом участке уменьшается, соответственно снижается скорость образования АСПО. На следующем по длине трубопровода участке переохлаждение вновь будет достаточным, чтобы скорость образования АСПО была высокой: начинается интенсивное образование АСПО. С течением времени АСПО могут покрыть всю внутреннюю поверхность трубопровода начиная с участка, где они образовались первоначально.

Основными методами предотвращения образования АСПО в трубопроводах являются: применение ИПО; применение путевых подогревателей; совместное применение путевых подогревателей и ИПО.

Технология применения ИПО – непрерывная подача ингибитора в защищаемый трубопровод в таком количестве, чтобы его концентрация в перекачиваемой нефти была не ниже $C_{\text{ИПО}}$. Непрерывную подачу ИПО в трубопроводы осуществляют блочными автоматизированными ДУ. ИПО подают в нефть в той точке нефтепромысловой системы, где температура нефти не ниже ТНКП. Об эффективности ИПО судят по величине защитного эффекта, который рассчитывают с использованием ГП и $\delta_{\text{АСПО}}$. Приведем конкретный пример успешного применения ИПО.

Входное давление трубопровода $\varnothing 356 \times 14$ мм, длиной ~47 км, транспортировавшего подготовленную ($\text{H}_2\text{O} < 0,5$ % масс.) нефть, стало больше расчетного на 2–4 атм через 1,5–2 мес. после ввода его в эксплуатацию. Сначала этому не придали особого значения, так как давления, развиваемого насосами перекачки нефти, было достаточно, чтобы прокачать всю добытую нефть, и оно не превышало максимально допустимого давления в голове трубопровода. Через 6 мес., с увеличением добычи нефти и ее откачки, увеличилось давление в голове трубопровода, превышение давления над расчетным также возросло (до 6–8 атм), так что общее давление приблизилось к максимально допустимому. Возникла реальная угроза ограничения добычи нефти. Поскольку очевидных причин отклонения гидравлической характеристики трубопровода от расчетной не было, предположили, что в трубопроводе образовались АСПО. В табл. 1.4 приведены физико-химические характеристики нефти, транспортировавшейся по трубопроводу.

Из данных табл. 1.4. видно, что положительный прогноз образования АСПО в данном трубопроводе можно было дать еще на стадии проектирования, так как температура в конце трубопровода соответствует проектной и она на 33 °С ниже ТНКП. Но, как это часто бывает, сработало распространенное заблуждение: нефть не парафинистая, концентрация парафинов «всего» 1,2 % масс., поэтому образование АСПО маловероятно. Расчет по формуле (1.11) показал: для того чтобы давление в голове трубопровода превышало расчетное на 8 атм, слой АСПО должен иметь толщину ~5 мм. В связи с этим было принято решение периодически очищать внутреннюю поверхность трубопровода от АСПО скребками. Первый скребок вынес в камеру приема скребка ~150 кг АСПО (сразу же отметим, что

Таблица 1.4. Основные показатели безводной ($H_2O < 0,5$ % масс.) дегазированной нефти, транспортировавшейся по трубопроводу $\varnothing 356 \times 14$ мм

Плотность при 15 °С, кг/м ³	852
Кинематическая вязкость, м ² /с	
20 °С	$3,64 \cdot 10^{-6}$
40 °С	$2,40 \cdot 10^{-6}$
Концентрация парафинов, % масс.	1,2
ТНКП, °С	38
Максимальная температура текучести, °С	-78
СП	0,8
Асфальтены/смолы	0,05
P-v	4,2
Температура нефти в начале трубопровода, °С	42
Температура нефти в конце трубопровода, °С	5

количество АСПО, выносимое скребком в камеру приема **не является** показателем того, какое количество АСПО в действительности было удалено скребком с внутренней поверхности трубопровода (см. об этом далее)), а давление в голове трубопровода снизилось на 6–8 атм и стало близким к расчетному. Однако сразу же после скребка давление в голове трубопровода начало возрастать и через 8 сут достигло прежнего значения. Поэтому пуски скребков осуществляли через каждые 5–8 сут. На рис. 1.9 показано изменение ГП трубопровода при очистке его от АСПО скребками.

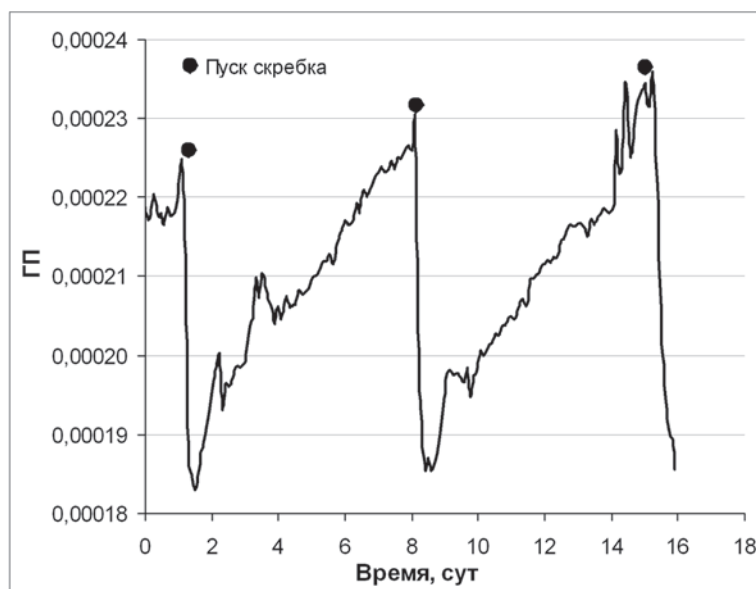


Рис. 1.9. Изменение ГП трубопровода $\varnothing 356 \times 14$ мм при очистке его от АСПО скребками

После прохождения скребка ГП резко снижается на 20–25 %, а затем за 7–8 сут, возрастает до прежних значений. Возрастание ГП происходит из-за образования АСПО: уменьшается эффективный внутренний диаметр трубопровода.

Для того чтобы не ограничивать добычу нефти в случае выхода из строя камер приема–пуска скребков, запасным вариантом снижения давления на входе трубопровода выбрали применение ИПО. Для данной нефти подобрали ИПО (методом холодного стержня) и провели его опытно-промышленные испытания. ИПО подавали на вход насосов перекачки нефти в концентрации 60 мг/л. Низкая $C_{\text{ИПО}}$ объясняется тем, что для опытно-промышленных испытаний выбрали реагент с высокой концентрацией полимера (температура застывания ингибитора 12 °С, для перекачки дозировочными насосами температура ингибитора должна быть выше 18 °С). Если бы использовали обычную «версию» того же самого реагента, $C_{\text{ИПО}}$ была бы 120–150 мг/л. Очистку трубопровода скребками продолжали и во время применения ИПО. Уже с первых дней подачи реагента в трубопровод стало видно, что привычного возрастания давления на входе трубопровода после его очистки скребком не наблюдается, как и привычного возрастания ГП. При дальнейшем применении ингибитора давления на входе трубопровода и ГП стабилизировались и оставались приблизительно постоянными. На рис. 1.10 показано изменение ГП трубопровода перед опытно-промышленными испытаниями, во время их проведения и непосредственно после.

Из данных рис. 1.10 видно, что при прекращении дозирования ингибитора ГП вновь стал возрастать до величины 0,00023 после очередного пуска скреб-

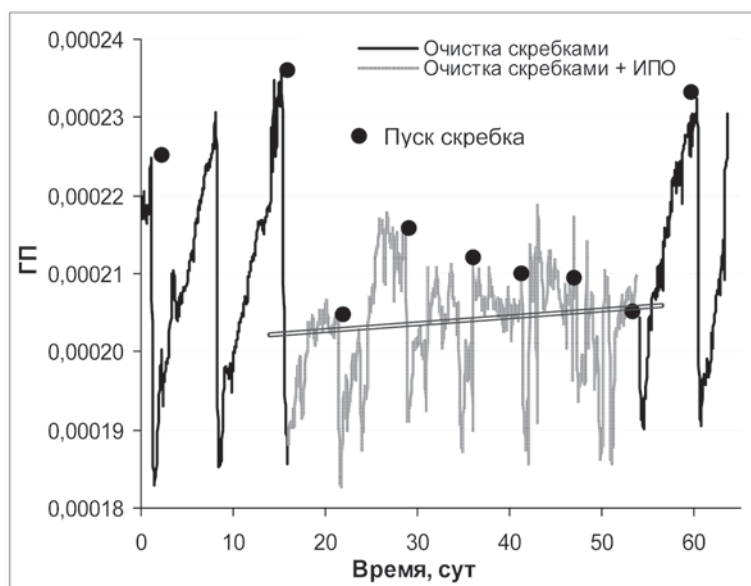


Рис. 1.10. Изменение ГП трубопровода $\varnothing 356 \times 14$ мм перед опытно-промышленными испытаниями ИПО, во время их проведения и непосредственно после

ка. Во время применения ИПО толщина слоя АСПО, рассчитанная по формуле (1.11), составляла ~ 1 мм. Защитный эффект ингибирования можно рассчитать по $\delta_{\text{АСПО}}$ ($z_{\text{ИПО}} = ((5 - 1)/5) \cdot 100 \% = 80,0 \%$) или по скорости возрастания ГП до и во время применения ИПО. Скорости возрастания ГП рассчитаны на рис. 1.11 как тангенсы углов наклона линейных трендов за соответствующие периоды; $z_{\text{ИПО}} = ((6 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-7}) / 6 \cdot 10^{-7}) \cdot 100 \% = 83,3 \%$.

Скребки широко применяют в нефтяной промышленности для очистки внутренней полости трубопроводов от различных загрязнений и отложений, в том числе и от АСПО [50], с начала прошлого века. Множество российских и зарубежных фирм выпускает очистные скребки разнообразных конструкций: «мягкие» скребки (из пеноматериалов); стержневые дисковые скребки со скребковыми манжетами; стержневые дисковые скребки с коническими манжетами; стержневые дисковые скребки со скребковыми манжетами, оборудованные ножами и щетками; скребки двунаправленного перемещения, монолитные скребки и др. Фотографии очистных скребков приведены на рис. 1.12–1.15. Для того чтобы скребок эффективно очищал внутреннюю поверхность трубопровода от АСПО, его чистящие поверхности не обязательно должны очень плотно, без зазора, прилегать к очищаемой поверхности. Напротив, в дисках скребков, используемых для очистки трубопроводов от АСПО, предусматривают байпасные отверстия. Байпасные отверстия, с одной стороны, создают хорошее перемешивание жидкости перед движущимся скребком, что способствует диспергированию АСПО в жидкость и лучшему удалению АСПО, а с другой стороны, предохраняют остановку скребка

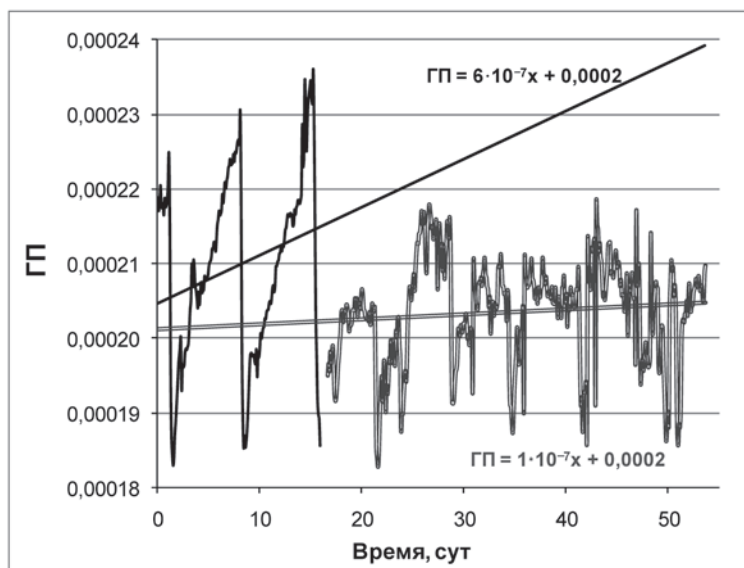


Рис. 1.11. Линейные тренды возрастания ГП трубопровода Ø 356 × 14 мм до и во время применения ИПО



Рис. 1.12. Мягкий очистной скребок

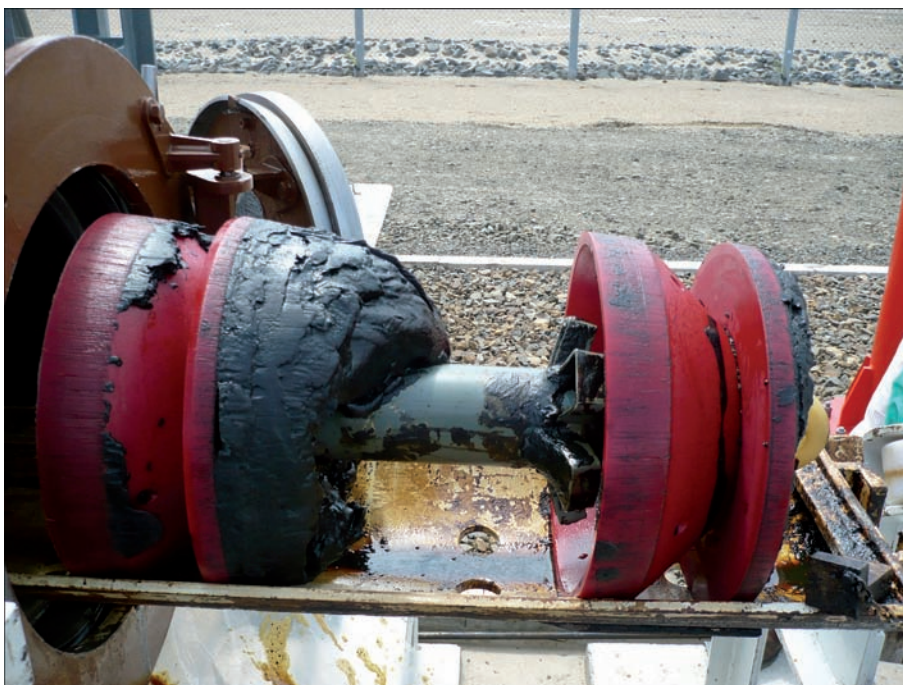


Рис. 1.13. Стержневой дисковый скребок со скребковыми манжетами из упругого материала



Рис. 1.14. Стержневой дисковый скребок с твердыми скребковыми манжетами и байпасными отверстиями



Рис. 1.15. Стержневой дисковый скребок со скребковыми манжетами из упругого материала и щетками

в случае накопления перед ним большого объема АСПО, удаленных скребком с поверхности трубопровода¹⁴. В очистных скребках, манжеты которых изготовлены из упругого материала, байпасный эффект обеспечивается конструкцией и выбором материала манжет.

Рассчитаем минимальный объем АСПО $v_{\text{мин}}$, который, накапливаясь перед скребком при его движении по трубопроводу («пробка» АСПО), может привести к остановке скребка. Скребок движется под действием перепада давления Δp (перед скребком и за ним). Движущая сила $F_{\text{де}}$, действующая на дисковый скребок, диаметр диска которого равен внутреннему диаметру трубы d , байпасные отверстия отсутствуют, равна:

$$F_{\text{де}} = \frac{\pi d^2}{4} \Delta p. \quad (1.12)$$

Движимый скребком объем АСПО создает дополнительную силу сопротивления движению скребка $F_{\text{тр}}$ из-за трения между поверхностью пробки АСПО и поверхностью трубопровода, также покрытой слоем АСПО. По двучленному закону трения Б.В. Дерягина [52], $F_{\text{тр}}$ прямо пропорциональна площади поверхности пробки АСПО:

$$F_{\text{тр}} = S\tau, \quad (1.13)$$

где S – площадь поверхности пробки; τ – напряжение сдвига при внутреннем скольжении слоев АСПО. Принимая, что пробка АСПО является цилиндром диаметром, равным внутреннему диаметру трубы, высотой (длиной) l , объем пробки АСПО:

$$v_{\text{мин}} = \frac{\pi d^2}{4} l, \quad (1.14)$$

а $F_{\text{тр}}$:

$$F_{\text{тр}} = \pi d l \tau. \quad (1.15)$$

При остановке скребка $F_{\text{де}} = F_{\text{тр}}$. Приравнявая (1.12) и (1.15) и выражая l через $v_{\text{мин}}$, получим:

$$v_{\text{мин}} = \frac{\pi d^3}{16} \cdot \frac{\Delta p}{\tau}, \quad (1.16)$$

τ зависит от плотности АСПО и от концентрации нефти в АСПО. По литературным данным, пределы изменения τ – от 694 Па (АСПО с низкой плотностью и высоким содержанием нефти) до 6894 Па (АСПО с высокой плотностью и низким содержанием нефти). Среднее значение τ , отвечающее концентрации нефти в АСПО 50 % при ~2100 Па. Δp зависит в основном от типа и конструкции скребка, скорости его движения и ряда других факторов [50]. Скребки, предназначенные для очистки трубопроводов, движутся при Δp от 140 до 350 кПа, в среднем $\Delta p = 300$ кПа [50].

¹⁴ Один из самых известных случаев остановки скребка накопленными перед ним АСПО произошел в Мексиканском заливе 11 июня 2004 г. Скребок остановился в десятидюймовом трубопроводе от морской платформы принадлежащей компании «BP» [51].

При средних значениях $\Delta\rho$ и $\tau v_{\text{мин}}$ для трубопровода $\varnothing 426 \times 8$ мм равно $1,9 \text{ м}^3$, что не так много, учитывая, что общий объем АСПО в трубопроводе может быть несколько десятков кубических метров (например, если слой АСПО толщиной 1,5 мм образовался в трубопроводе $\varnothing 426 \times 8$ мм на длине 8 км, то объем АСПО равен $15,4 \text{ м}^3$). Благодаря байпасным отверстиям (или конструкции скребков, обеспечивающей байпасный эффект), реальный $v_{\text{мин}}$ превышает $v_{\text{мин}}$, рассчитанный по формуле (1.16). Тем не менее начинать очистку трубопровода от АСПО следует с пуска мягких скребков меньшего, по сравнению с d , диаметра и низкой плотности, постепенно увеличивая диаметр и плотность скребков и контролируя их состояние после прохождения по трубопроводу. После успешных пусков мягких скребков можно переходить к стержневым дисковым скребкам.

Количество АСПО, удаленное очистным скребком из трубопровода, отличается от того, которое остается в камере приема скребка, и, как правило, значительно превышает последнее. В [53] приведены следующие данные: после очистки трубопровода мягким скребком из камеры приема скребка извлекли $\sim 0,6 \text{ м}^3$ АСПО, а общий объем удаленных АСПО составил $\sim 65 \text{ м}^3$. При движении скребка, благодаря хорошему перемешиванию нефти как перед скребком, так и за ним (за счет байпасного эффекта), большая часть АСПО диспергируется в нефть (т.е. переходит в нефть в виде суспензии) и вместе с потоком нефти беспрепятственно проходит камеру приема скребка. В камере приема обычно остаются наиболее плотные АСПО («отжатые» скребком от нефти), но и в этом случае общее количество АСПО в камере приема ограничено размером последней $\sim 0,8\text{--}1,2 \text{ м}^3$. Для того чтобы оценить общее количество АСПО, удаленное скребком из трубопровода, пробы нефти, отобранные через определенные интервалы времени перед подходом скребка и после, анализируют на содержание парафинов. Далее строят график «концентрация парафинов в нефти–время» и находят площадь под кривой (ломаной); зная дебит, рассчитывают количество парафинов, удаленных скребком. Количество АСПО принимают приблизительно равным количеству парафинов. Примеры из нашего опыта: количество АСПО в камере приема 5 кг, общее количество АСПО, удаленное скребком, 230 кг; количество АСПО в камере приема 180 кг, общее количество АСПО, удаленное скребком, 21000 кг.

Для удаления АСПО с помощью углеводородных растворителей необходимо, чтобы растворитель находился в контакте с АСПО определенное время, которое зависит от физико-химических свойств АСПО и растворителя. Углеводородные растворители не растворяют АСПО полностью, но разрушают их за счет растворения компонентов АСПО. Отложения теряют сплошность и легче диспергируются потоком жидкости, т.е. переходят в жидкость в виде мелких частиц – образуют суспензию. Необходимое время контакта АСПО и растворителя определяют в лаборатории при выборе растворителя.

Наиболее эффективной технологией применения растворителей являлось бы заполнение трубопровода растворителем и остановка трубопровода на время,

необходимое для реагирования. В отличие от скважин, для трубопроводов такая технология практически не применима как из-за больших объемов растворителя, так и из-за невозможности остановить трубопровод: затраты превысят положительный эффект обработки. Поэтому растворитель подают «пробкой» в поток жидкости. Нужно время контакта растворителя с АСПО обеспечивают объемом «пробки»: для времени контакта t_k (с) объем «пробки» должен быть $Q_{тж} \cdot t_k$. Например, чтобы обеспечить время контакта 5 мин (300 с) при дебите 360 м³/ч (0,1 м³/с), объем «пробки» должен быть 30 м³.

Такую же технологию применяют для удаления АСПО с помощью моющих составов на водной основе с добавлением ПАВ. Моющие составы также разрушают АСПО и диспергируют их в поток жидкости, но не за счет растворения компонентов АСПО, а за счет их вымывания. ПАВ, применяемые в моющих составах для удаления АСПО, часто называют диспергаторами парафинов. Диспергаторы парафинов добавляют в воду в концентрации от 50 до 5000 мг/л. При высоких концентрациях диспергаторов (более 10000 мг/л) может происходить ухудшение диспергирующих свойств моющих растворов [54].

Эффективность обработок трубопроводов растворителями и растворами диспергаторов АСПО оценивают по изменению ГП и $\delta_{АСПО}$. На рис. 1.16 показано изменение ГП трубопровода $\varnothing 426 \times 8$ мм, длиной ~30 км, транспортирующего подготовленную ($H_2O < 1,0$ % масс.) нефть, после его обработки 30 м³ водного раствора диспергатора ($t_k \approx 5$ мин). В результате обработки толщина слоя АСПО, рассчитанная по (1.11), уменьшилась с 3,0–3,5 до 0,7–0,8 мм.

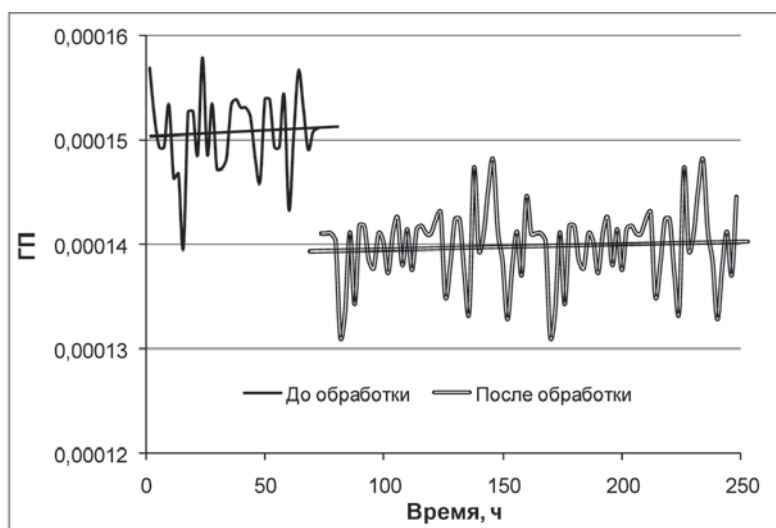


Рис. 1.16. Изменение ГП трубопровода $\varnothing 426 \times 8$ мм, длиной ~30 км, транспортирующего подготовленную ($H_2O < 1,0$ % масс.) нефть, после его обработки 30 м³ водного раствора диспергатора ($t_k \approx 5$ мин)

Остановимся на тех случаях снижения пропускной способности трубопроводов, которые вызваны не образованием АСПО, а реологическими свойствами водонефтяных эмульсий, но которые ошибочно связывают с образованием АСПО. Такие случаи характерны для трубопроводов, транспортирующих обводненную нефть. Безводная нефть (при температуре значительно выше ТТ) и многие водонефтяные эмульсии не всегда, но часто проявляют свойства ньютоновских жидкостей: их вязкость не зависит от скорости сдвига. Неньютоновские свойства эмульсий часто выражены слабо: предельное динамическое напряжение сдвига и пластическая вязкость не велики. При низком предельном динамическом напряжении сдвига (или его отсутствии) снижения производительности трубопроводов при транспорте водонефтяных эмульсий не наблюдается. Однако некоторые водонефтяные эмульсии являются ярко выраженными неньютоновскими жидкостями с высокими значениями пластической вязкости, статического и динамического напряжений сдвига, которые увеличиваются с понижением температуры. Высокие предельные напряжения сдвига приводят к увеличению перепада давления и возрастанию нагрузки на насосное оборудование. Поскольку наиболее отчетливо это проявляется при понижении температуры, снижение производительности трубопровода связывают с образованием АСПО и для восстановления пропускной способности применяют ИПО, что в подавляющем большинстве случаев не дает ощутимых положительных результатов. Для восстановления производительности трубопровода необходимо разрушить неньютоновскую водонефтяную эмульсию с помощью правильно подобранного деэмульгатора. Приведем пример из нашей практики. Межпромысловый трубопровод $\varnothing 219 \times 8$ мм, длиной ~22 км транспортировал эмульсию Хултурского месторождения. Обводненность эмульсии

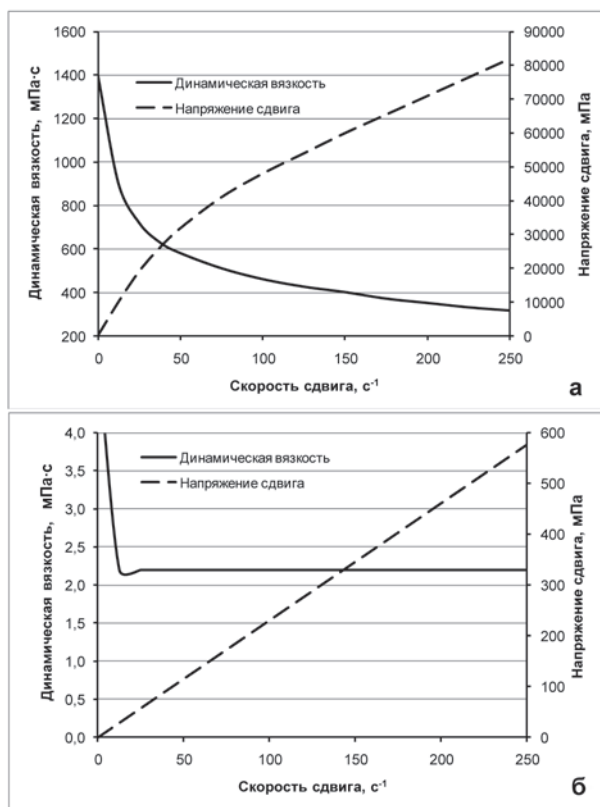


Рис. 1.17. Зависимость напряжения сдвига и динамической вязкости эмульсии Хултурского месторождения (2002 г.) от скорости сдвига: а – без добавления деэмульгатора; б – с добавлением 50 мг/л деэмульгатора

~80 % объемн., дебит жидкости ~750 м³/сут; в зимнее время температура жидкости в конце трубопровода снижалась до 5–8 °С, давление в голове трубопровода возрастало с 18–22 до 35–38 атм. Поскольку было известно, что ТТ безводной нефти равна 0 °С, то заключили, что снижение производительности трубопровода в холодное время года обусловлено образованием АСПО и применяли ИПО. Дозирование ИПО не приводило к заметному снижению перепада давления. Лабораторные исследования показали, что эмульсия является стойкой – без деэмульгатора за 20 ч при 70 °С не выделяется даже нескольких процентов воды – и проявляет свойства неньютоновской жидкости (рис. 1.17а).

Кривые течения эмульсии – зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига – снимали при 20 °С. Без добавления деэмульгатора напряжение сдвига и вязкость эмульсии нелинейно зависят от скорости сдвига (рис. 1.17а). Рассчитанное предельное динамическое напряжение сдвига составляет 15220 мПа, пластическая вязкость – 285,6 мПа·с. При добавлении деэмульгатора эмульсия Хултурского месторождения проявляет свойства ньютоновской жидкости – предельное динамическое напряжение сдвига отсутствует, напряжение сдвига линейно зависит от скорости сдвига, вязкость не зависит от скорости сдвига (рис. 1.17б) (повышенная вязкость при очень малых скоростях сдвига – погрешность измерительного прибора). При разрушении эмульсии деэмульгатором динамическая вязкость жидкости составляет 2,2 мПа·с. Поскольку эмульсия содержит ~80 % воды, реологические свойства разрушенной эмульсии в значительной степени определяются реологическими свойствами воды: динамическая вязкость всего в два раза превышает динамическую вязкость воды. В промысловых условиях дозирование в эмульсию Хултурского месторождения 25 мг/л деэмульгатора (точка ввода деэмульгатора – перед насосами перекачки эмульсии) позволило в зимние месяцы поддерживать давление в голове трубопровода 18–22 атм.

1.10. ВЫБОР ИНГИБИТОРОВ ПАРАФИНООТЛОЖЕНИЙ ДЛЯ ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ ОБРАЗОВАНИЯ АСПО

Как мы упоминали выше, ИПО для предотвращения образования АСПО выбирают на основании данных лабораторных испытаний с использованием метода холодного стержня, который мы также уже описали в разд. 1.2 применительно к измерению ТНКП. При выборе ИПО объем ячейки должен быть 400–800 мл. Несколько отличается и методика испытаний. Опыт проводят в следующей последовательности. Исследуемую нефть обезвоживают, хорошо гомогенизируют встряхиванием, нагревают до 50–55 °С, выдерживают при этой температуре не менее 30 мин и заливают в ячейку. Ячейку закрывают крышкой с вмонтированным в нее холодным стержнем и помещают в термостат, установленный на магнитной мешалке. Температуру термостата ячейки устанавливают на 5–10 °С выше ТНКП. Нефть в ячейке постоянно перемешивают магнитной мешалкой.

Температуру циркуляционного термостата холодного стержня устанавливают на 25–30 °С ниже ТНКП. Опыт длится 4–24 ч. После окончания опыта холодный стержень извлекают из ячейки, устанавливают температуру циркуляционного термостата ~30 °С и дают нефти стечь с холодного стержня (10–15 мин). Тoluолом смывают парафины (АСПО) с холодного стержня в предварительно взвешенную фарфоровую чашку, выпаривают толуол и взвешивают чашку с АСПО. Так же проводят опыты с нефтью, в которую добавлен ИПО. Для повышения точности и воспроизводимости экспериментов в одном опыте обычно используют несколько (от 2 до 6) ячеек одновременно. Одна из ячеек **всегда** является ячейкой сравнения (без реагента), а в остальные заливают нефть, в которую предварительно после нагрева дозируют либо различные ИПО (при скрининге, т.е. при предварительном выборе реагента), либо различные концентрации одного того же ИПО (при определении минимальной $C_{\text{ИПО}}$). Концентрация ИПО для скрининга ~1000 мг/л; два-три реагента, показавшие при скрининге лучшие результаты, тестируют при различных концентрациях – от 50 до 1500 мг/л. Тестирование при высоких концентрациях является обязательным, так как при повышенных концентрациях некоторые ИПО могут не ингибировать, а стимулировать выделение АСПО из некоторых нефтей. Защитный эффект рассчитывают по формуле (1.4). ИПО рекомендуют к опытно-промышленным испытаниям, если при лабораторных испытаниях защитный эффект ингибирования составляет 60–80 % и более. Вес парафинов, выделяющихся на холодном стержне Ø 36 мм с рабочей длиной 90 мм, от ~0,5–6,0 г. Холодный стержень с выделившимися на нем парафинами показан на рис. 1.18.



Рис. 1.18. Парафины (АСПО), выделившиеся на холодном стержне. Вес 0,73 г

1.11. ВЫБОР ИНГИБИТОРОВ ПАРАФИНООТЛОЖЕНИЙ ДЛЯ ПОНИЖЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ТЕКУЧЕСТИ

ИПО для понижения ТТ выбирают по методике ASTM D 5853–09 (разд. 1.3, максимальная ТТ), но для сокращения времени экспериментов метод ASTM несколько упрощают. Обезвоженную нефть хорошо гомогенизируют встряхиванием, нагревают до 46–55 °С, но после нагрева не выдерживают 24 ч при комнатной температуре (после чего по ASTM D 5853–09 ее следует нагреть вторично: на 9 °С

Таблица 1.5. Понижение температуры текучести нефти из межпромыслового трубопровода (Архангельская область, г. Усинск, 2005 г.) при добавлении ИПО

Концентрация ИПО, мг/л	Температура текучести, °С	Понижение температуры текучести (°С) на
0	15	–
300	–6	21
600	–18	33
800	–21	36
1000	ниже –24	более 39

выше ожидаемой ТТ, если ожидаемая ТТ выше 36 °С, и до 45 °С, если ожидаемая ТТ ниже 36 °С), а сразу измеряют ТТ. Поскольку подготовка нефти перед измерением ТТ отличается от ASTM D 5853–09, то нельзя утверждать, что таким способом измеряют максимальную ТТ и ее понижение при добавлении ИПО. По упрощенной методике измеряют значение ТТ, промежуточное между максимальной и минимальной ТТ. Однако для подавляющего большинства нефтей сходимость промежуточной ТТ и ее понижения при добавлении ИПО составляет 3 °С, т.е. не хуже, чем при измерении максимальной ТТ. Промежуточную ТТ необходимо измерить несколько раз, чтобы убедиться, что расхождение между двумя результатами определения не превышает 3 °С. ИПО дозируют в нефть после нагрева. Концентрация ИПО для скрининга ~1000 мг/л; два-три реагента, показавшие при скрининге лучшие результаты, тестируют при различных концентрациях – от 50 до 1500 мг/л. Тестирование при высоких концентрациях является обязательным, так как при повышенных концентрациях некоторые ИПО могут повышать (а не понижать!) ТТ некоторых нефтей.

ИПО могут понижать ТТ нефти на 20 °С и более. В табл. 1.5 приведены данные о понижении ТТ нефти из межпромыслового трубопровода (Архангельская область, г. Усинск, 2005 г.) при добавлении к ней различных концентраций ИПО.

1.12. ВЫБОР ИНГИБИТОРОВ ПАРАФИНООТЛОЖЕНИЙ ДЛЯ СНИЖЕНИЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ВЯЗКОСТИ НЕФТИ

Для выбора ИПО, снижающих низкотемпературную вязкость нефти, обусловленную кристаллизацией парафинов, сравнивают кривые зависимости динамической вязкости нефти от температуры без ИПО и после дозирования реагента в нефть. Вязкость измеряют с помощью ротационного вискозиметра, измерительная ячейка которого подключена к криостату. Комплект оборудования должен позволять измерять вязкость при снижении (повышении) температуры. Перед проведением измерений исследуемую нефть обезвоживают, хорошо гомогенизируют встряхиванием, нагревают до 46–55 °С и выдерживают при этой температуре не менее 30 мин. ИПО дозируют в нефть после нагрева. Концентрация ИПО для

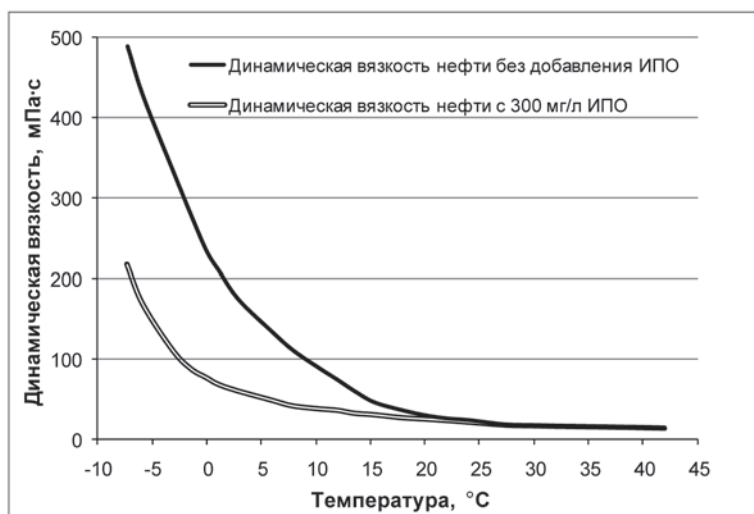


Рис. 1.19. Изменение зависимости динамической вязкости нефти от температуры при добавлении к нефти ИПО, снижающего низкотемпературную вязкость нефти.
Температура текучести нефти без ИПО -3°C

скрининга ~ 700 мг/л; реагент, показавший при скрининге лучший результат, тестируют при меньших концентрациях.

На рис. 1.19 приведены типичные кривые зависимости динамической вязкости нефти от температуры без ИПО и при добавлении ИПО, эффективно снижающего низкотемпературную вязкость нефти (ТТ нефти без ИПО -3°C).

1.13. ВЫБОР ДИСПЕРГАТОРОВ ПАРАФИНОВ

Диспергаторы разрушают АСПО, вымывая связующие компоненты отложений. При воздействии диспергаторов отложения теряют сплошность, разделяются на мелкие частицы и легче срываются и уносятся потоком жидкости. После применения диспергаторов мелкие частицы АСПО не должны снова слипаться между собой и прилипать к поверхности оборудования, иначе АСПО будут отлагаться в другом месте по движению потока. Следовательно, способность предотвращать слипание мелких частиц АСПО и их прилипание к поверхности оборудования является важнейшим свойством диспергаторов. На этом свойстве диспергаторов основан метод их выбора. Сущность метода: образец АСПО нагревают в водном растворе диспергатора до расплавления и охлаждают при интенсивном встряхивании. При охлаждении в присутствии эффективного диспергатора АСПО будут находиться в воде в виде мелких частиц, не слипающихся между собой и не налипающих на стенки пробирки. Тестирование диспергаторов проводят следующим образом. Из образца АСПО формируют плотный шарик $\varnothing 10\text{--}15$ мм, взвешивают



Рис. 1.20. Пробы АСПО, подготовленные к нагреву на водяной бане (слева без реагента, справа с реагентом)



Рис. 1.21. АСПО после нагрева до температуры плавления и охлаждения (слева без реагента, справа с реагентом)

его (m_1) и помещают в стеклянную банку объемом 200–250 мл с завинчивающейся крышкой. В банку приливают 100 мл раствора диспергатора в дистиллированной воде (рис. 1.20).

Банку, периодически встряхивая, нагревают на водяной бане до полного расплавления шарика АСПО (50–70 °С), после чего на воздухе или под струей воды охлаждают до комнатной температуры, также периодически интенсивно встряхивая. Чем эффективнее диспергатор, тем большее количество АСПО будет находиться в объеме воды в диспергированном состоянии и меньше налипнет на стенки банки (рис. 1.21).

Содержимое банки фильтруют через бумажный фильтр, осадок на фильтре высушивают и взвешивают (m_2). Диспергаторы сравнивают между собой по показателю эффективности диспергирования z_d , который рассчитывают по формуле:

$$z_d = \frac{m_2}{m_1} \cdot 100 \%. \quad (1.17)$$

При сравнении диспергаторов во внимание принимают также размер частиц АСПО после охлаждения (оценивают визуально): если z_d двух реагентов близки, то выбирают диспергатор, дающий меньший размер частиц.

Концентрация диспергатора для скрининга ~2000 мг/л; реагент, показавший при скрининге лучший результат, тестируют при меньших концентрациях – 200, 500, 1000 и 1500 мг/л. Характерные значения z_d : при 2000 мг/л – 80–90 %, при 1000 мг/л – 65–85 %.

Список литературы к главе 1

1. Химия нефти и газа: учеб. пособие для вузов / А.И. Богомолов, А.А. Гайле, В.В. Громова и др. / под ред. В.А. Проскурякова, А.Е. Драбкина. – СПб: Химия, 1995. – 448 с.
2. Рябов В.Д. Химия нефти и газа. – М.: Изд-во «Техника», ТУМА ГРУПП, 2004. – 288 с.
3. Полищук Ю.М., Яценко И.Г. Физико-химические свойства нефтей: статистический анализ пространственных и временных изменений. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, филиал «Гео», 2004. – 109 с.
4. Былков В.А. Эксплуатация скважин в условиях интенсивного образования АСПО на месторождениях Вала Гамбургцева ОАО «Северная нефть» // Нефтегазовая вертикаль. 2006. № 2. С. 44–45.
5. Щуров В.И. Технология и техника добычи нефти. – М.: Недра, 1983.
6. Каменников Ф.А. Тепловая депарафинизация скважин. – М.; Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2005. – 254 с.
7. Каменников Ф.А. Удаление асфальтосмолопарафиновых отложений растворителями. – М.: Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», Ижевский институт компьютерных исследований, 2008. – 384 с.
8. Персиянцев М.Н. Добыча нефти в осложненных условиях. – М.: ООО «Недра-Бизнесцентр», 2000. – 653 с.
9. Позднышев Г.Н. Стабилизация и разрушение нефтяных эмульсий. – М.: Недра, 1982. – 224 с.
10. Тронов В.П. Промысловая подготовка нефти. – Казань: Изд-во «Фэн», 2000. – 416 с.
11. Бешагина Е.В., Юдина Н.В., Лоскутова Ю.В. Кристаллизация нефтяных парафинов в присутствии поверхностно-активных веществ // Нефтегазовое дело. 2007. – <http://www.ogbus.ru>.
12. Ronningsen H.P., Bjorndal B., Hansen A.B., Pedersen W.B. Wax Precipitation from North Sea Oils. 1. Crystallization and Dissolution Temperatures and Newtonian and Non-Newtonian Flow Properties // Energy & Fuels. 1991. Vol. 5 (6). P. 895–908.
13. Adewusi V.A. Waxing Tendencies and Rheological Evaluation of Crude-Condensate Blends for an Offshore Pipeline Transportation // Pet. Sci. Technol. 1998. Vol. 16. P. 697–717.
14. Hansen A., Pedersen W., Larsen E., Nielsen A., Ronningsen H. Wax Precipitation from North Sea Oils. 3. Precipitation and Dissolution of Wax Studied by Differential Scanning Calorimetry // Energy & Fuels. 1991. Vol. 5 (6). P. 914–923.
15. Kok M., Letoffe J., Claudy P., Martin D., Garcin M., Volle J. Comparison of Wax Appearance Temperatures of Crude Oils By Differential Scanning Calorimetry, Thermomicroscopy, and Viscometry // Fuel. 1996. Vol. 75 (7). P. 787–790.
16. Jiang Z., Imrie C.T., Hutchinson J.M. Measurement of the Wax Appearance Temperatures of Crude Oils by Temperature Modulated Differential Scanning Calorimetry // Fuel. 2001. Vol. 80. P. 367–371.
17. Патент G01N 033/28, G01N 025/02 СИА. Method and apparatus for determining the wax appearance temperature of paraffinic petroleum / Campagnolo Eugenio Andre; Santos Reinaldo Washington Ferreira; Branco Valter Antonio Monteiro. – № 6035706; iss. March 14, 2000.
18. Roehner R.M., Hanson F.V. Determination of Wax Precipitation Temperature and Amount of Precipitated Solid Wax Versus Temperature for Crude Oils Using FT-IR. Spectroscopy // Energy & Fuels. 2001. Vol. 15, № 3. P. 756–763.
19. Борьба с отложениями парафина при добыче нефти / С.Ф. Люшин, В.А. Рассказов, Д.М. Шейх-Али и др. – М.: Гостоптехиздат, 1961. – 150 с.
20. HYSYS: учебник. – ЗАО «Нефтехим», 2006.
21. Yong Bai, Qiang Bai Subsea Pipelines and Risers. – UK: Elsevier Ltd., 2005. – 851 p.
22. ГОСТ 5066–91. Топлива моторные. Методы определения температуры помутнения, начала кристаллизации и кристаллизации.
23. ASTM D 2500–98. Standard Cloud-Point Test Method.
24. Heithaus J.J. Measurements and Significance of Asphaltenes Peptization // American Chemical Society. Div. Petrol. Chem. Preprints. 1960. Vol. 5. P. A23–A37.
25. Heithaus J.J. Measurements and Significance of Asphaltenes Peptization // Inst. Petrol. 1962. Vol. 48. P. 45–53.

26. ASTM D 6703–07. Standard Test Method for Automated Heithaus Titrimetry.
27. ASTM D 7112–05a. Standard Test Method for Determining Stability and Compatibility of Heavy Fuel Oils and Crude Oils by Heavy Fuel Oil Stability Analyzer (Optical Detection).
28. Jewell D.M., Weber J.H., Bunger J.W., Plancher H., Latham D.R. Ion-Exchange, Coordination, and Adsorption Chromatographic Separation of Heavy-End Petroleum Distillates // *Analytical Chemistry*. 1972. Vol. 44. P. 1391–1395.
29. ASTM D 2007–03 (Reapproved 2008). Standard Test Method for Characteristic Groups in Rubber Extender and Processing Oils and Other Petroleum-Derived Oils by the Clay-Gel Absorption Chromatographic Method.
30. ASTM D 4124–09. Standard Test Method for Separation of Asphalt into Four Fractions.
31. Fan T.G., Wang J.X., Buckley J.S. Evaluating Crude Oils by SARA Analysis // SPE paper. 2002. 75228.
32. Gastel C., Smadja R., Lamminan K.A. Contribution a La Connaissance Des Proprietes Des Bitumen Routiers // *Revue Gingirale De Routes Et Des Airodromes*. 1971. 466. 85.
33. Asomaning S., Watkinson A.P. Petroleum Stability and Heteroatom Species Effects in Fouling of Heat Exchangers by Asphaltenes // Preprint. 1998. AiChE Spring National Meeting.
34. Батманов К.Б. Исследование нефти и конденсата Карачаганакского месторождения // Нефтегазовое дело. 2008. – <http://www.ogbus.ru>.
35. Подклетнов Н.Е. Нефти Сахалина. – М.: Наука, 1967. – 216 с.
36. Петров А.А. Углеводороды нефти. – М.: Наука, 1984. – 264 с.
37. Высокоэффективная газовая хроматография: пер. с англ. / под ред. К. Хайвера. – М.: Мир, 1993. – 288 с.
38. Beens J., Brinkman Udo A.Th. The role of gas chromatography in compositional analyses in petroleum industry // *Tr. Anal. Chem.* 2000. Vol. 19, № 4. P. 260–275.
39. Frysinger G.S., Gaines R.B., Ledford E.B. Quantitative determination of BTEX and total aromatic compounds in gasoline by comprehensive two-dimensional gas chromatography (GCxGC) // *J. High Resol. Chromatogr.* 1999. Vol. 22, № 1–2. P. 195–200.
40. Frysinger G.S., Gaines R.B. Determination of oxygenates in gasoline by GCxGC // *J. High Resol. Chromatogr.* 2000. Vol. 23, № 3. P. 197–201.
41. Vendevre C., Bertoncini E., Duval L., Duplan J.-L., Thiebaut D., Hennion M.-C. Comparison of conventional gas chromatography and comprehensive two-dimensional gas chromatography for the detailed analysis of petrochemical samples // *J. Chromatogr. A*. 2004. Vol. 1056, № 1–2. P. 155–162.
42. Vendevre C., Ruiz-Guerrero R., Bertoncini E., Duval L., Thiebaut D., Hennion M.-C. Characterisation of middle-distillates by comprehensive two-dimensional gas chromatography (GCxGC): A powerful alternative for performing various standard analysis of middle-distillates // *J. Chromatogr. A*. 2005. Vol. 1086, № 1–2. P. 21–28.
43. Vendevre C., Bertoncini E., Espinat D., Thiebaut D., Hennion M.-C. Multidimensional gas chromatography for the detailed PIONA analysis of heavy naphtha: Hyphenation of an olefin trap to comprehensive two-dimensional gas chromatography // *J. Chromatogr. A*. 2005. Vol. 1090, № 1–2. P. 116–125.
44. Ковальчук Т., Зростикова И., Шурек Я. Возможности системы высокоскоростной газовой хроматографии/времяпролетной масс-спектрометрии в анализе нефтяных фракций. Ч. 3 // *Масс-спектрометрия*. 2010. Т. 7, № 3. С. 217–224.
45. Боровая М.С. Лаборант нефтяной и газовой лаборатории. – 1968. – 309 с.
46. Тронов В.П., Гуськов А.И., Мельников Г.М. Об условиях формирования АСПО на поздней стадии разработки // *Проблемы нефтегазового комплекса России. Горное дело. Тез. докл. Междунауч.-техн. конф.* – Уфа: Изд-во УГНТУ, 1998. – С. 106–108.
47. Нагимов Н.М., Ишкаев Р.К., Шарифуллин А.В., Козин В.Г. Эффективность воздействия на асфальтосмолапарафиновые отложения различных углеводородных композитов // *Нефть России. Техника и технология добычи нефти*. 2002. № 2. – С. 68–70.
48. Примеры расчетов по гидравлике / А.Д. Альтшуль, В.И. Калицун, Ф.Г. Майрановский, П.П. Пальгунов / под ред. А.Д. Альтшуля. – М.: Стройиздат, 1977. – 256 с.

49. *Chen X.T., Butler T., Volk M., Brill J.P.* Techniques for Measuring Wax Thickness During Single and Multiphase Flow // SPE paper. 1973. 8773.
50. Pipeline pigging technology / Ed. J.N.H. Tiratsoo. – Houston: Gulf Pub. Co. 1992. – 460 p.
51. *Fung G., Backhaus W.P., McDaniel S., Erdogmus M.* To Pig or Not to Pig // OTC paper. 2006. 18387.
52. *Дерягин Б.В.* Что такое трение? – М.: Изд-во Академии наук СССР, 1963. – 231 с.
53. *Marshall G.R.* Cleaning the Valhall Offshore Oil Pipeline // SPE paper. 1990. 17880.
54. *Иванова И.К., Шиц Е.Ю.* Углеводородные растворители на основе гексана для удаления органических отложений нефти Иреляхского месторождения // Нефтегазовое дело. 2008. – <http://www.ogbus.ru>.

ГЛАВА 2

СОЛИ

2.1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА СИСТЕМ С УГЛЕКИСЛЫМ ГАЗОМ В НЕФТЯНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Углекислый газ (CO_2) – естественный компонент атмосферного воздуха, содержание его в атмосфере около 0,04 %. Растворимость CO_2 в воде более чем в 200 раз превышает растворимость кислорода. Наиболее важными факторами, определяющими растворимость газов в жидкостях, являются парциальное давление газа и температура. Парциальное давление – это давление, которое создавал бы газ, если бы он один занимал весь объем сосуда. Другими словами, парциальное давление – это вклад давления каждого из химически не взаимодействующих между собой газов в общее давление (закон Дальтона, 1801 г.):

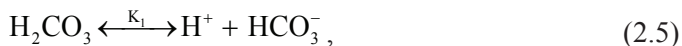
$$P_{\text{CO}_2} = (\text{Мольная доля } \text{CO}_2 \text{ в газе}) \cdot (\text{Общее давление}); \quad (2.1)$$

$$\text{Мольная доля } \text{CO}_2 = \frac{\text{Число молей } \text{CO}_2 \text{ в газе}}{\text{Сумма чисел молей всех компонентов газа}}. \quad (2.2)$$

По закону Генри количество газа, растворенного в данном объеме жидкости при постоянной температуре, пропорционально парциальному давлению газа:

$$C = G \cdot P, \quad (2.3)$$

где C – концентрация газа в жидкости, моль/л; G – постоянная, носящая название постоянной (константы) Генри. Формула (2.3) справедлива для веществ, не меняющих молекулярную массу при растворении. Поскольку CO_2 , растворяясь в воде, образует слабую угольную кислоту H_2CO_3 (иногда ее обозначают как CO_2aq), диссоциирующую с образованием бикарбонат и карбонат ионов (константы диссоциации при 25 °C: $K_1 = 4,47 \cdot 10^{-7}$, $K_2 = 4,68 \cdot 10^{-11}$)



то закон Генри здесь выполняется только для недиссоциированной H_2CO_3 (CO_2aq). Константа Генри описывает равновесие газ–раствор и зависит от температуры так же, как и любая константа равновесия:

$$\frac{d \ln G}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}, \quad (2.7)$$

где ΔH – изменение энтальпии при растворении. Соотношение (2.7), дающее зависимость константы равновесия от температуры, было выведено Вант-Гоффом и называется уравнением изобары Вант-Гоффа. Оно показывает, что знак производной константы равновесия по температуре определяется знаком теплового эффекта реакции. Растворение газов в жидкостях обычно сопровождается выделением тепла ($\Delta H < 0$) и, следовательно, G уменьшается с увеличением температуры. То есть при данном парциальном давлении CO_2 (P_{CO_2}) растворимость CO_2 в воде падает с возрастанием температуры. В табл. 2.1 приведены значения константы Генри для CO_2 при различной температуре, рассчитанные по данным [1] (см. также прил. 2).

Таблица 2.1. Зависимость константы Генри от температуры при растворении CO_2 в дистиллированной воде (рассчитано по данным [1])

Температура, С	15	20	25	30	35	40	45	50	55
G, моль/(атм·л)	0,04539	0,03912	0,03383	0,02964	0,02638	0,02363	0,02134	0,01944	0,01771

Если вода произвольного химического состава находится под давлением CO_2 , то концентрация $\text{H}_2\text{CO}_3 = G \cdot P_{\text{CO}_2} = \text{const}$ при постоянной температуре (t , °С) и P_{CO_2} , а количество растворенной недиссоциированной H_2CO_3 можно определить по табл. 2.1. Концентрации HCO_3^- , CO_3^{2-} и pH будут определяться равновесием по реакциям (2.5) и (2.6) с учетом влияния температуры и присутствия в растворе других веществ.

Температурные зависимости констант K_1 и K_2 :

$$\lg K_1 = -6,352 + 2,08 \left(1 - \frac{298,2}{t + 273,2} \right), \quad (2.8)$$

$$\lg K_2 = -10,330 + 2,07 \left(1 - \frac{298,2}{t + 273,2} \right). \quad (2.9)$$

В литературе (см., например, [1, 2]) можно найти более точные зависимости K_1 и K_2 от температуры вида $K_1, K_2 = f(a_1 + a_2 T + a_3/T + a_4/T^2 + a_5 \cdot \lg T)$. Однако сравнение значений K_1 и K_2 , рассчитанных по формулам (2.8), (2.9), с литературными данными показало, что в интервале температуры 0–50 °С среднее относительное отклонение констант от точных значений составляет 0–11 %. В то же время температурные зависимости (2.8) и (2.9) наглядны и менее громоздки. Поэтому далее, везде, где это возможно, мы будем приводить температурные зависимости констант равновесия вида (2.8), (2.9).

Как известно, присутствие в растворе других ионов, даже не участвующих в данной химической реакции, влияет на химическое равновесие. Это влияние учитывают с помощью параметра, который называется «ионная сила раствора» (I):

$$I = \frac{1}{2} \cdot \sum C_i \cdot Z_i^2, \quad (2.10)$$

где C_i – концентрация i -го иона в растворе, моль/л; Z_i – заряд i -го иона в элементарных зарядах. Если полный компонентный состав воды неизвестен, но известна общая минерализация M , то I (моль/л) = $M/40000$, где M в мг/л [3]. Для количественного описания влияния ионной силы на химическое равновесие пользуются величиной активности:

$$a_i = C_i \cdot f_i, \quad (2.11)$$

где a_i – активность i -го иона, f_i – коэффициент активности i -го иона. Активность – это величина, подстановка которой вместо концентрации в уравнения, описывающие химическое равновесие, делает последние применимыми для реальных растворов. Использование активностей вместо концентраций приводит к независимости численных значений констант равновесий от присутствия в растворе других ионов. Коэффициент активности, а следовательно, и активность зависят от ионной силы раствора. Для разбавленных растворов f стремится к 1, с увеличением ионной силы f становится < 1 , а при высокой ионной силе коэффициент активности для некоторых веществ возрастает и может стать больше 1. Дебай и Хюккель (1923), основываясь на модельных представлениях о гидратировании ионов в растворах электролитов, предложили формулу, связывающую коэффициенты активности ионов с ионной силой:

$$\lg f_i = - \frac{A_D Z_i^2 \sqrt{I}}{1 + B_D r_i \sqrt{I}}, \quad (2.12)$$

где A_D и B_D – константы, зависящие от температуры, r_i – эффективный ионный радиус i -го иона, Å. Значения A_D и B_D для различных температур и r_i ионов, присутствующих в водных фазах нефтяных и газовых месторождений, приведены в прил. 1. Формула (2.12) справедлива до $I < 0,1$. При $0,1 < I < 1,0$ можно воспользоваться третьим приближением теории Дебая–Хюккеля [1]:

$$\lg f_i = - \frac{A_D Z_i^2 \sqrt{I}}{1 + 4,6 B_D \sqrt{I}} + 0,2I, \quad (2.12a)$$

где за эффективный ионный радиус принято среднее его значение для всех ионов – 4,6 Å. При больших значениях ионной силы раствора коэффициенты активности следует брать из справочной литературы.

Теперь, имея в виду вышеизложенное, вернемся к рассмотрению равновесий по реакциям (2.5), (2.6) в присутствии газовой фазы, содержащей CO_2 . В боль-

шинстве изданий, где рассматривают процесс растворения CO_2 в воде и диссоциацию угольной кислоты, приводят рисунок, наглядно отображающий соотношение между концентрациями H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-} и pH раствора (рис. 2.1). При этом, как правило, не указывают, что рис. 2.1 получен для дистиллированной воды при 25°C без учета ионной силы раствора. Но и сделав такое уточнение, нужно четко представлять себе, что и при наличии значительных количеств CO_2 в газовой фазе, и при P_{CO_2} , отвечающем содержанию CO_2 в атмосфере ($\sim 0,035$ кПа), рис. 2.1 дает именно соотношение между pH и H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-} , а не значения концентраций H_2CO_3 , HCO_3^- и CO_3^{2-} при заданном pH. Поясним сказанное на примерах.

Пример 1. Пусть $P_{\text{CO}_2} = 0,035$ кПа, $t = 25^\circ\text{C}$ и в растворе содержится 50 мг/л HCO_3^- (после растворения NaHCO_3), а также $\sim 1,0$ г/л NaCl , так что ионная сила равна 0,025 моль/л. Тогда концентрация H_2CO_3 (см. табл. 2.1) будет равна $0,00035 \cdot 0,03383 \cdot 62 \cdot 1000 = 0,73$ мг/л. Поскольку концентрация HCO_3^- более чем в 60 раз превышает концентрацию H_2CO_3 , то по рис. 2.1 это возможно лишь при pH более 8. При этих значениях pH в растворе будет присутствовать и некоторое количество CO_3^{2-} . Точные значения: pH = 8,07; $\text{CO}_3^{2-} = 0,49$ мг/л. По рис. 2.1

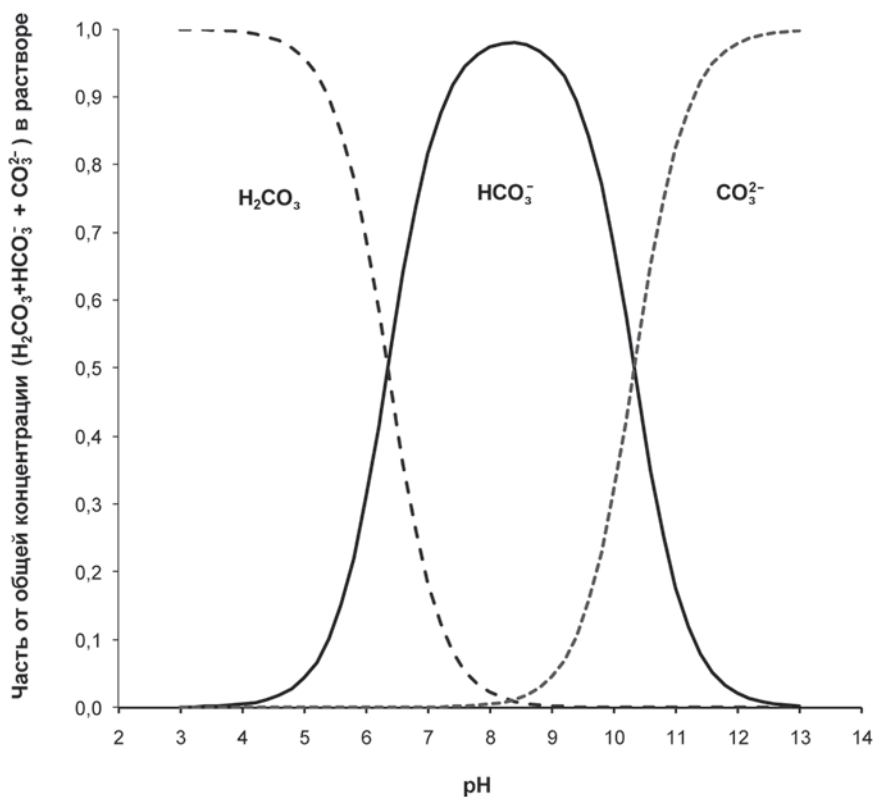


Рис. 2.1. Соотношение между pH и концентрациями недиссоциированной угольной кислоты, бикарбонат и карбонат ионов. Дистиллированная вода, 25°C

для $pH = 8,07$ и $[\text{HCO}_3^-] = 50$ мг/л значения концентраций CO_3^{2-} и H_2CO_3 (без использования коэффициентов активности) равны 0,30 и 0,95 мг/л соответственно. Подстановка активностей вместо концентраций дает: $[\text{CO}_3^{2-}] = 0,46$ мг/л и $[\text{H}_2\text{CO}_3] = 0,82$ мг/л, что близко к точным значениям (небольшие отклонения связаны с погрешностью определения по рисунку). Данный пример показывает, что даже при небольших концентрациях растворенных веществ определение соотношений между недиссоциированной уголекислотой и карбонат и бикарбонат ионами по рис. 2.1 без учета ионной силы раствора приводит к значительным ошибкам.

Пример 2. $p_{\text{CO}_2} = 0,035$ кПа, $t = 25$ °С, концентрация HCO_3^- в растворе 300 мг/л, $\text{NaCl} - 10,0$ г/л, концентрация H_2CO_3 (см. табл. 2.1) по-прежнему 0,73 мг/л, ионная сила раствора 0,2575 моль/л. Как и в предыдущем случае, pH будет > 8 и в растворе содержится CO_3^{2-} (точные значения $pH = 8,79$; $[\text{CO}_3^{2-}] = 20,16$ мг/л). По рис. 2.1 для $pH = 8,79$ и $[\text{HCO}_3^-] = 300$ мг/л: $[\text{H}_2\text{CO}_3] = 0,81$ мг/л, $[\text{CO}_3^{2-}] = 10,70$ мг/л, если не учитывать ионную силу, и $[\text{H}_2\text{CO}_3] = 0,66$ мг/л, $[\text{CO}_3^{2-}] = 20,66$ мг/л при подстановке активностей вместо концентраций. Если теперь над этим раствором создать давление CO_2 10 кПа, то концентрация H_2CO_3 станет равной $0,0986 \cdot 0,03383 \cdot 62 \cdot 1000 = 207$ мг/л. Отношение концентраций $[\text{HCO}_3^-]/[\text{H}_2\text{CO}_3] = 1,47$ (концентрации должны быть выражены в моль/л) по рис. 2.1 возможно при pH от 6 до 7, и, так как концентрация карбонат иона в этой области pH равна 0, то значение pH раствора можно определить по рис. 2.1: $(0,81 \cdot [\text{HCO}_3^-]) / (0,81 \cdot [\text{HCO}_3^-] + [\text{H}_2\text{CO}_3]) = 0,54$ (0,81 – коэффициент активности HCO_3^-); по рис. 2.1 для $[\text{HCO}_3^-] = 0,54$ определяем $pH - 6,42$. Пример 2 показывает ход рассуждений, учитывающий присутствие CO_2 в газовой фазе.

В общем случае соотношение между pH и H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-} можно получить по формулам:

$$\frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{HCO}_3^-] \cdot f_{\text{HCO}_3^-}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot f_{\text{H}^+}}{K_1}, \quad (2.13)$$

$$\frac{[\text{CO}_3^{2-}] \cdot f_{\text{CO}_3^{2-}}}{[\text{HCO}_3^-] \cdot f_{\text{HCO}_3^-}} = \frac{K_2}{[\text{H}^+] \cdot f_{\text{H}^+}}, \quad (2.14)$$

которые вытекают из определения констант диссоциации K_1 и K_2 (здесь и далее заключенная в квадратные скобки химическая формула вещества означает его концентрацию в растворе, моль/л). Причем **равновесная** концентрация H_2CO_3 определяется законом Генри. Из соотношений (2.13) и (2.14) следует, что при низких p_{CO_2} , отвечающих концентрации CO_2 в атмосфере, уменьшая pH раствора, в котором содержатся ионы CO_3^{2-} и HCO_3^- , карбонат и бикарбонат ионы можно перевести в H_2CO_3 , которая с течением времени (или при нагреве) выделится из раствора. Аналогично, если в растворе содержится недиссоциированная угольная кислота, то ее добавлением щелочи можно перевести в HCO_3^- и далее в CO_3^{2-} .

На этом основано определение растворенной углекислоты, бикарбонат и карбонат ионов в воде.

H_2CO_3 реагирует с карбонатом (гидроксидом) натрия, образуя NaHCO_3 . Титрование проводят 0,01 или 0,1-нормальным (н) раствором NaCO_3 (NaOH) в присутствии фенолфталеина, в конечной точке $\text{pH} = 8,3$. CO_3^{2-} и HCO_3^- определяют титрованием воды раствором сильной кислоты. При таком титровании количество кислоты, необходимое для достижения $\text{pH} 8,3$ (титрование по фенолфталеину, CO_3^{2-} переходит в HCO_3^-), эквивалентно концентрации карбонат-иона, а количество кислоты, необходимое для достижения $\text{pH} 4,5$ (титрование по метиловому оранжевому, HCO_3^- переходит в H_2CO_3) эквивалентно концентрации HCO_3^- . Вообще говоря, эквивалентное количество кислоты, необходимое для достижения $\text{pH} 8,3$, называется свободной щелочностью, а для достижения $\text{pH} 4,5$ – общей щелочностью. Под щелочностью, следовательно, понимают способность растворенных в воде веществ связывать эквивалентное количество сильной кислоты, которая замещает гидроксильные ионы и анионы слабых кислот. Таким образом, свободная и общая щелочность равны концентрациям CO_3^{2-} и HCO_3^- соответственно, когда вкладом других анионов можно пренебречь. На практике часто так и поступают – пренебрегают вкладом других анионов и считают, что общая щелочность обусловлена HCO_3^- . Такое допущение с практической точки зрения чаще всего оправдано для водных фаз нефтепромыслов. pH здесь чаще всего меньше 8, в воде одновременно присутствуют только H_2CO_3 и HCO_3^- . Не следует забывать, что в водной фазе продукции скважин нефтяных месторождений всегда в больших или меньших концентрациях присутствуют низшие жирные (карбоновые) кислоты: уксусная, пропионовая, масляная (бутановая), валериановая и др. Концентрация этих кислот изменяется в широких пределах, обычно составляя десятки и сотни миллиграммов на литр [4, 5]. В табл. 2.2 приведены концентрации жирных кислот в воде одной из добывающих скважин Пилытунского участка Пилытун-Астохского месторождения (о. Сахалин).

Таблица 2.2. Концентрации жирных кислот в воде из добывающей скважины Пилытунского участка Пилытун-Астохского месторождения (о. Сахалин)

Кислота			Концентрация, мг/л
Тривиальное название	Систематическое название	Химическая формула	
Уксусная	Этановая	CH_3COOH	365
Пропионовая	Пропановая	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)\text{COOH}$	36
Масляная	Бутановая	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	15
Валериановая	Пентановая	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	7

Общая щелочность воды из этой скважины, выраженная в мг/л HCO_3^- , составляет 444 мг/л, т.е. в данном случае жирные кислоты вносят основной вклад в общую щелочность.

Как показано выше, при растворении CO_2 в воде pH смещается в кислотную область. Для дистиллированной воды это иллюстрирует рис. 2.2 (по данным [6]).

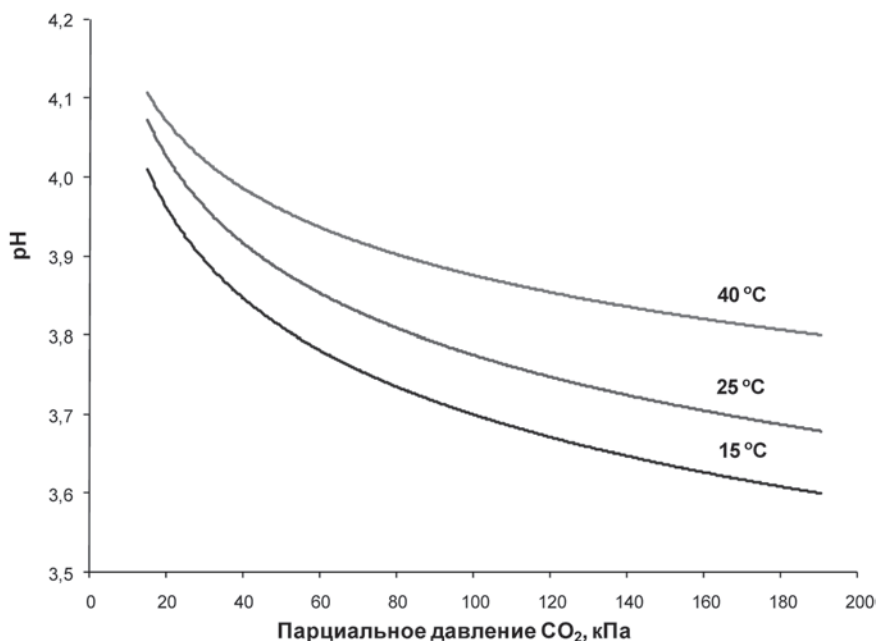


Рис. 2.2. Зависимость pH дистиллированной и слабоминерализованной воды от парциального давления углекислоты (по данным [6])

Минимальное значение pH растворов угольной кислоты в пресной воде 3,3 при $P_{\text{CO}_2} \sim 1$ МПа [7]. Дальнейшее повышение давления практически не изменяет pH. Однако с повышением минерализации pH может снижаться и сильнее, вплоть до 2 в 3 %-ном растворе NaCl. Присутствие в водной фазе других ионов и химических веществ оказывает значительное влияние на зависимость pH от P_{CO_2} . На рис. 2.3 приведены кривые изменения pH синтетической пластовой воды Самотлорского нефтяного месторождения различного химического состава от P_{CO_2} . При сравнении рис. 2.2, 2.3 видно, что различия в значениях pH при одних и тех же P_{CO_2} весьма значительны. Характерный ионный состав водной фазы продукции скважин нефтяных месторождений включает следующие основные ионы¹⁵: Cl^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} . Записав уравнения всех возможных химических реакций между ионами и зная константы равновесия этих реакций (а также их температурные зависимости) и константу Генри, можно достаточно точно рассчитать значения pH водной фазы продукции скважин как функцию P_{CO_2} . Существующие методики (например, [8, 9]) показывают хорошую сходимость расчетов с экспериментальными данными.

Итак, когда вода находится под давлением газовой фазы, содержащей CO_2 , количество растворенной углекислоты определяется величиной P_{CO_2} и температурой, а pH зависит еще и от химического состава воды. Если общее давление в

¹⁵ В отсутствие H_2S и пренебрегая в первом приближении вкладом жирных кислот.

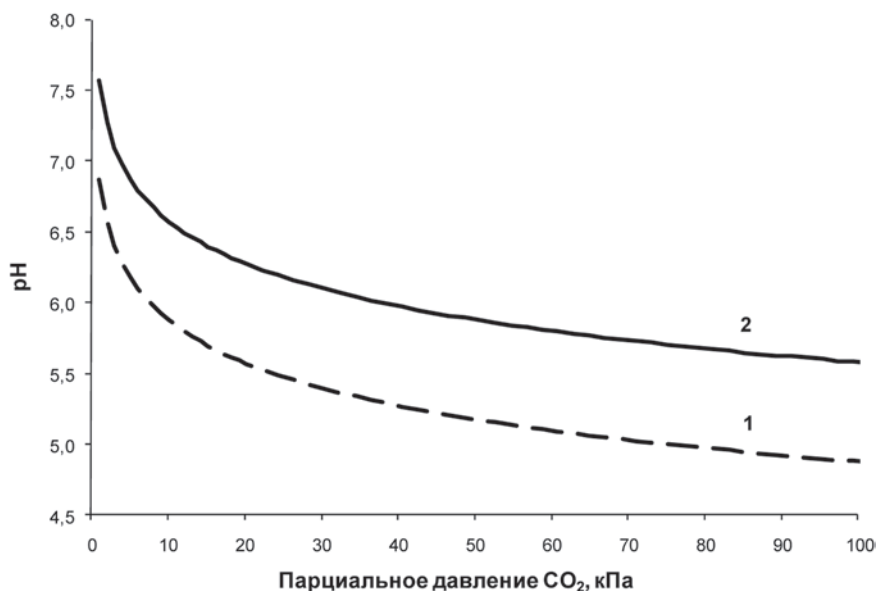


Рис. 2.3. Зависимость pH синтетической пластовой воды Самотлорского нефтяного месторождения от парциального давления CO_2 . Химический состав воды, г/л: NaCl – 17,00; CaCl_2 – 0,14; MgCl_2 – 0,20; NaHCO_3 – 0,127 и 0,633 для кривых 1 и 2 соответственно. Температура 50 °С. Расчет

такой системе увеличится или уменьшится, то соответственно изменится и P_{CO_2} . В результате изменятся концентрация растворенной углекислоты и pH воды: они будут отвечать новому значению P_{CO_2} .

2.2. АНАЛИЗ СОСТАВА СОЛЕОТЛОЖЕНИЙ

Одновременное присутствие в водной фазе продукции скважин перечисленных выше анионов и катионов обуславливает возможность образования следующих труднорастворимых соединений (осадков солей, солеотложений): CaCO_3 , FeCO_3 , CaSO_4 , BaSO_4 , SrSO_4 , которые наряду с FeS являются типичными составляющими минеральных отложений большинства нефтепромысловых систем.

Образование минеральных отложений может происходить в любом месте нефтепромысловых систем, где в результате изменения P_{CO_2} , химического состава воды или температуры, нарушается химическое равновесие. Поэтому осадки солей обнаруживают в скважинах, на различной глубине по стволу скважины, в трубопроводах ССН, в аппаратах установок подготовки нефти, в трубопроводах, транспортирующих нефть от ДНС до товарных парков, в оборудовании и трубопроводах систем поддержания пластового давления (ППД). Осаждение солей вызывает серьезные осложнения при добыче нефти: «засоление» НКТ – уменьшение

внутреннего диаметра НКТ в результате отложения солей и, как следствие, снижение количества жидкости, добываемого скважинами; выход из строя глубинных насосов при механизированном способе добычи; выход из строя измерительного оборудования; снижение эффективности работы сепараторов-подогревателей (heater-treater); интенсивная коррозия внутренней поверхности НКТ, трубопроводов ССН и систем ППД в местах локального отслаивания отложений и под отложениями. На рис. 2.4, 2.5 показаны примеры солеотложений из нефтепромысловых систем.

Так же как АСПО никогда не состоят на 100 % из парафинов, солеотложения никогда не являются 100 %-ной соответствующей солью. Постоянными компонентами минеральных отложений являются соединения железа (оксиды, карбонаты) и не растворимые в концентрированных кислотах вещества (механические примеси) – песок или глина. В табл. 2.3 приведены составы солеотложений некоторых месторождений. Часто соль, являющаяся основой осадка (в том смысле, что если бы вода не выделяла эту соль, то минеральные отложения не образовались бы в данном месте нефтепромысловой системы), не является его наибольшей массовой составляющей.

Таблица 2.3. Составы солеотложений некоторых нефтяных месторождений

Месторождение	Состав отложений, % масс.					
	CaCO ₃	CaSO ₄	BaSO ₄	Соединения железа	Механические примеси	Другое
Самотлорское, добывающая скважина	78,1	—	—	4,5	16,3	1,1
Самотлорское, добывающая скважина	48,5	—	—	47,3	4,2	—
Мишовдаг, трубопровод (рис. 2.5)	35,6	—	—	41,3	9,8	13,3
Когалымское, добывающая скважина	25,7	4,8	43,7	12,2	6,1	7,5
Когалымское, добывающая скважина	2,3	—	88,5	1,1	8,1	—

Присутствие в составе солеотложений механических примесей (в том числе оксидов железа) объясняется тем, что они являются центрами кристаллизации: кристаллы соли начинают расти на них, и при образовании минеральных отложений макроразмеров механические примеси оказываются включенными в состав осадков.

Знание химического состава минеральных отложений важно как для понимания механизма их образования, так и для правильного выбора методов предотвращения солеотложения.

Такие методы анализа, как рентгено-флуоресцентный и рентгеновская дифракция, позволяют быстро определить элементный состав солеотложений и полуколичественный фазовый состав. Тем не менее основным методом определения состава солеотложений является химический метод [10, 11]. На рис. 2.6 приведена схема систематического количественного анализа солеотложений¹⁶. Схема анализа

¹⁶См. также ГОСТ 26449.4–85 «Установки дистилляционные опреснительные стационарные. Методы химического анализа накипи и шламов».



Рис. 2.4. Минеральные отложения в трубопроводе $\varnothing 159 \times 8$ мм подтоварной воды от сепаратора-подогревателя. Одно из месторождений Кумкольской группы, Казахстан, 2002 г.



Рис. 2.5. Внутренняя поверхность трубопровода $\varnothing 254 \times 10$ мм системы ППД полностью покрыта минеральными отложениями. Интенсивная локальная коррозия под отложениями. Месторождение Мишовдаг, Азербайджан, 2006 г.

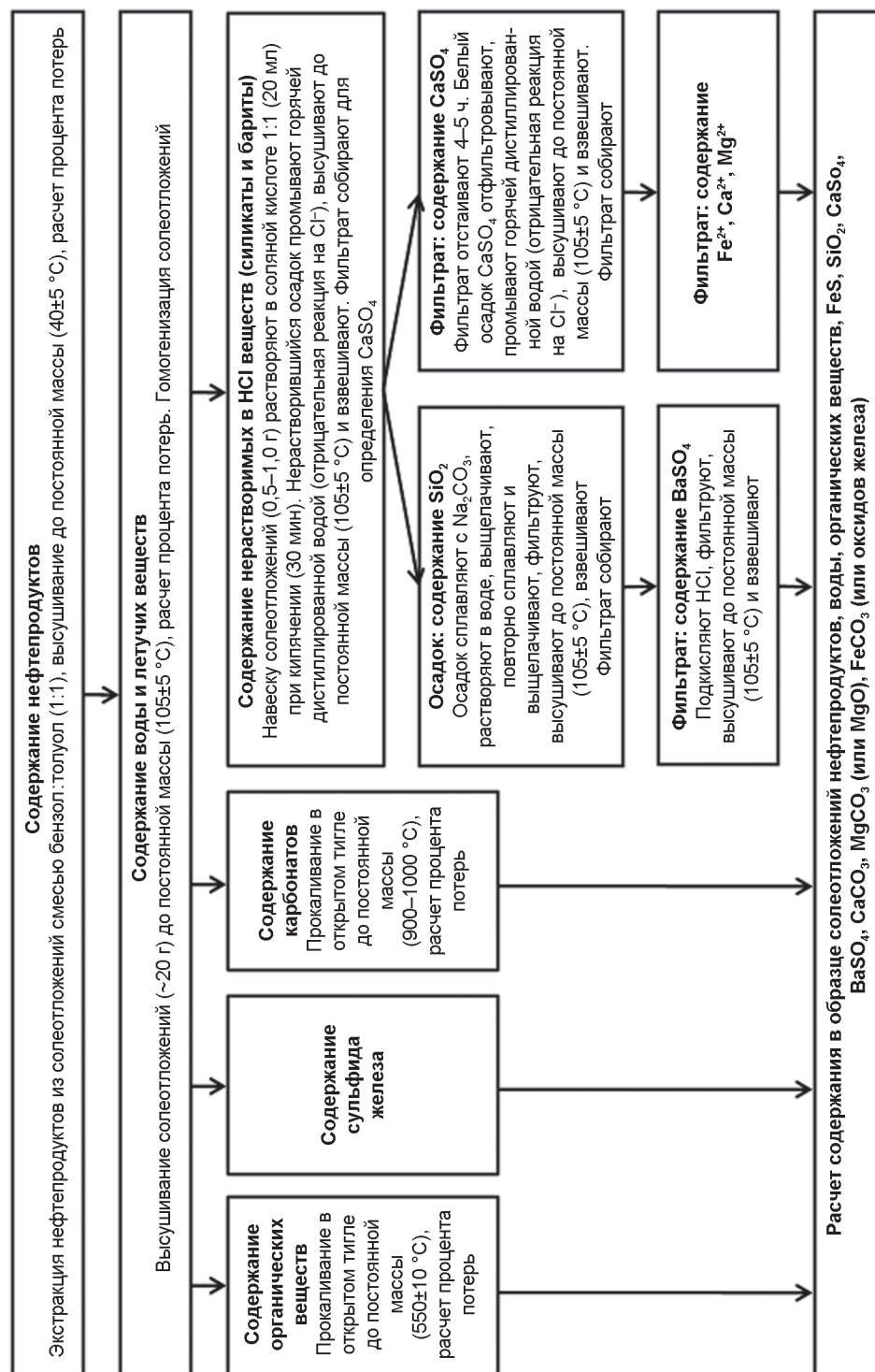


Рис. 2.6. Схема систематического количественного анализа слеотеплопродуктов

составлена на основе предположения о том, что основными компонентами солеотложений являются CaCO_3 , FeCO_3 , CaSO_4 , BaSO_4 , FeS и механические примеси, представленные окисью кремния (песок). После проведения анализов по схеме рис. 2.6 можно с достаточной для практических целей точностью рассчитать содержание указанных веществ в образце солеотложений. Коротко остановимся на тех анализах, которые недостаточно описаны на рис. 2.6.

Определение сульфида железа. В мерную колбу на 100 мл переносят ~0,1 г солеотложений, добавляют 30 мл 0,05 н раствора йода и выдерживают 20 мин. Затем добавляют 10 мл HCl (1 : 1), доводят до метки дистиллированной водой и помещают на 30 мин в темное место. Титруют 0,1 н раствором тиосульфата натрия, добавляя в конце титрования несколько капель раствора крахмала.

Определение окиси кремния (песка). Нерастворимый в HCl остаток смешивают с пятикратным количеством Na_2CO_3 , заворачивают в папиросную бумагу, помещают в фарфоровый тигель, на дно которого положена вчетверо сложенная фильтровальная бумага, смоченная водой (для предупреждения действия соды на тигель), сплавляют 15–20 мин при 450–500 °С и охлаждают. Полученный спек переводят в стакан, добавляют 1 г Na_2CO_3 , разбавляют раствор до 100 мл дистиллированной водой и кипятят 10 мин. Отфильтровывают углекислые соли через бумажный фильтр, промывают 1 %-ным раствором Na_2CO_3 . Фильтр с осадком высушивают, озолжают в том же тигле, слабо прокаливают, смешивают с содой, повторно сплавляют и выщелачивают водой. Отфильтровывают углекислые соли через бумажный фильтр, предварительно высушенный до постоянной массы, промывают 1 %-ным раствором Na_2CO_3 . Осадок с фильтром высушивают при 105 °С до постоянной массы и после охлаждения в эксикаторе взвешивают.

Определение Fe^{2+} , Ca^{2+} и Mg^{2+} из раствора. Подходят любые широко распространенные методы, в том числе наборы для экспресс-анализов (НАСН, СНеMetric и др.): Fe^{2+} – метод с сульфосалициловой кислотой [10] или с 1,10-фенантролином, Ca^{2+} и Mg^{2+} – трилонометрический метод с мурексидом и эриохромом черным Т [10] или с калмагитом.

В заключение следует упомянуть, что солеотложения могут обладать естественной радиоактивностью. Несмотря на то что существуют природные радиоактивные изотопы кальция, магния, бария и стронция, естественная радиоактивность солеотложений связана, главным образом, с радием (^{226}Ra и ^{228}Ra). Изотопы радия соосаждаются с сульфатами, чаще всего с сульфатом бария. Мощность дозы радиоактивных солеотложений может достигать 15000 мкР/ч (дозиметр расположен вплотную к солеотложениям), средние значения 50–1000 мкР/ч.

2.3. ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ СОЛЕОТЛОЖЕНИЙ

Для прогнозирования выпадения в осадок малорастворимой соли пользуются величиной пересыщения раствора этой солью. Величина пересыщения

раствора (Π) малорастворимой солью $Kt_m An_n$, диссоциирующей в растворе по реакции



равна

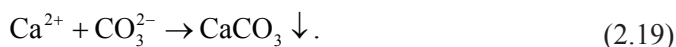
$$\Pi = \frac{[a_{Kt}]^m \cdot [a_{An}]^n}{\Pi P_{Kt_m An_n}}, \quad (2.16)$$

где a_{Kt} – активность катиона, a_{An} – активность аниона, $\Pi P_{Kt_m An_n}$ – произведение растворимости соли. Если $\Pi < 1$, то раствор не насыщен рассматриваемой солью, при $\Pi = 1$ имеем насыщенный, а при $\Pi > 1$ – пересыщенный раствор соли. В последнем случае возможно выделение осадка малорастворимой соли. На практике чаще используют не величину пересыщения раствора Π , а ее десятичный логарифм, который называется индексом насыщения раствора и обозначается SI^{17} :

$$SI = \lg \frac{[a_{Kt}]^m \cdot [a_{An}]^n}{\Pi P_{Kt_m An_n}}. \quad (2.17)$$

При $SI \leq 0$ раствор не выделяет осадок малорастворимой соли, при $SI > 0$ осадкообразование возможно.

Прогнозирование образования карбоната кальция. Карбонат кальция, $CaCO_3$, образуется в результате реакций:



Известны три формы $CaCO_3$ – кальцит, арагонит и ватерит. Кальцит наиболее распространен в нефтепромысловых системах, и далее под $CaCO_3$ мы будем иметь в виду именно кальцит. В водных фазах нефтепромыслов, где концентрация карбонат иона близка к 0, образование $CaCO_3$ идет в основном по реакции (2.18). Одним из продуктов этой реакции является уголекислота, поэтому осаждение $CaCO_3$ зависит от P_{CO_2} : с увеличением парциального давления CO_2 реакция (2.18) смещается влево. Этот эффект в несколько раз повышает растворимость $CaCO_3$ в пресной и слабоминерализованной воде при изменении P_{CO_2} от 0 до 1 МПа. Повышение температуры и pH сдвигают реакцию (2.18) вправо, в сторону образования $CaCO_3$. В 1936 г. Ланжелье [3] предложил эмпирическое уравнение для определения индекса насыщения воды карбонатом кальция:

$$SI_{CaCO_3} = pH - pH_s = pH - (pK_2' - pK_s' + p[Ca^{2-}] + p[Alk]), \quad (2.20)$$

где pH – фактическое значение водородного показателя раствора, pH_s – значение водородного показателя данного раствора, находящегося в равновесии с твер-

¹⁷ Аббревиатура английских слов Saturation Index (индекс насыщения).

дым CaCO_3 при данных концентрациях Ca^{2+} , HCO_3^- и остальных веществ, pK_2' и pK_S' – эмпирические константы, $p[\text{Ca}^{2+}] = -\lg[\text{Ca}^{2+}]^{18}$, $[\text{Alk}]$ – общая щелочность, выраженная в моль/л CaCO_3 . При $\text{SI}_{\text{CaCO}_3} > 0$ CaCO_3 может выпасть в осадок, при $\text{SI}_{\text{CaCO}_3} \leq 0$ раствор не выделяет CaCO_3 . Значения эмпирических констант формулы (2.20) для ионной силы раствора 0–0,02 моль/л и температуры 0–90 °С приведены в [3], а также в большинстве изданий, где рассматривают карбонатное равновесие растворов. В дальнейшем были предложены другие индексы, позволяющие прогнозировать образование CaCO_3 в различных «специальных» системах: индекс Ризнера¹⁹ [12] для пресной воды; индекс Стиффа–Дэйвиса [13], расширяющий индекс Ланжелье на нефтепромысловые системы; индекс Оддо–Томсона [14] для воды под давлением газовой фазы. Тем не менее индекс Ланжелье – $\text{SI}_{\text{CaCO}_3}$ – широко и успешно применяют и в настоящее время:

$$\text{SI}_{\text{CaCO}_3} = \text{pH} - \text{pH}_s, \quad (2.21)$$

причем pH_s может быть найден по формуле [15]:

$$\text{pH}_s = pK_2 - p\text{PP}_{\text{CaCO}_3} + pa_{\text{Ca}^{2+}} + pa_{\text{HCO}_3^-}, \quad (2.22)$$

где K_2 – константа диссоциации угольной кислоты по второй ступени, $\text{PP}_{\text{CaCO}_3}$ – произведение растворимости CaCO_3 ; значения K_2 , $\text{PP}_{\text{CaCO}_3}$, а также активности ионов должны отвечать температуре раствора (температурные зависимости констант химического равновесия, встречающихся в этой книге, приведены в прил. 2).

В качестве примера рассчитаем возможность выпадения карбоната кальция в фонтанной арматуре (на устье) и в трубопроводе от скважины 401 до групповой замерной установки одного из нефтяных месторождений Нижневартовского района.

Пример 3. Химический состав водной фазы продукции скважины приведен в табл. 2.4.

Таблица 2.4. Химический состав водной фазы скважины 401

Вещество	Концентрация	
	мг/л	моль/л
Cl^-	19219	0,5419
Na^+	9772	0,4251
Ca^{2+}	1812	0,0452
Mg^{2+}	413	0,0170
HCO_3^-	422	0,0069
CO_3^{2-}	0,17	$2,9 \cdot 10^{-6}$
SO_4^{2-}	1,2	$1,2 \cdot 10^{-5}$
pH (измерена в условиях, исключающих дегазацию пробы)	6,71	
Температура	30 °С	

¹⁸ Здесь и далее знак p означает отрицательный десятичный логарифм величины, стоящей под этим знаком.

¹⁹ $\text{SI}_{\text{CaCO}_3} = 2 \cdot \text{pH}_s - \text{pH}$.

1. По формуле (2.10) рассчитываем ионную силу раствора, пренебрегая вкладом CO_3^{2-} , SO_4^{2-} и H^+ :

$$I = \frac{1}{2} [0,5419 + 0,4251 + 0,0069 + 4(0,0452 + 0,0170)] = 0,6114 \text{ (моль/л)}.$$

2. Вычисляем коэффициенты активности и активности ионов Ca^{2+} , HCO_3^- (формула (2.12a), прил. 1), а также $pa_{\text{Ca}^{2+}}$ и $pa_{\text{HCO}_3^-}$:

$$f_{\text{Ca}^{2+}} = 0,5522, \quad a_{\text{Ca}^{2+}} = 0,0250,$$

$$f_{\text{HCO}_3^-} = 0,8620, \quad a_{\text{HCO}_3^-} = 0,0060,$$

$$pa_{\text{Ca}^{2+}} = 1,6021, \quad pa_{\text{HCO}_3^-} = 2,2218.$$

3. Рассчитываем pK_2 и $p\text{IP}_{\text{CaCO}_3}$ при 30 °C по формулам прил. 2:

$$pK_2 = 10,2855, \quad p\text{IP}_{\text{CaCO}_3} = 8,5249.$$

4. Находим pH_s по формуле (2.22) и SI_{CaCO_3} по формуле (2.21):

$$pH_s = 10,2855 - 8,5249 + 1,6021 + 2,2218 \approx 5,59,$$

$$SI_{\text{CaCO}_3} = 6,71 - 5,59 = 1,12.$$

Так как индекс Ланжелье > 0 , то образование карбоната кальция возможно. Водная фаза продукции этой скважины действительно интенсивно выделяет карбонат кальция, который откладывается в трубопроводах и запорной арматуре групповой замерной установки, а также в трубопроводах ССН. На рис. 2.7 приведена фотография держателя образцов контроля скорости коррозии весовым методом, экспонировавшегося 3 мес. в трубопроводе от скважины 401 до групповой замерной установки.

Нарушение химического равновесия, приводящее к образованию минеральных отложений, основным компонентом которых является карбонат кальция, происходит в результате изменения P_{CO_2} , химического состава воды или температуры.

С увеличением температуры произведение растворимости CaCO_3 понижается (см. прил. 2), следовательно, SI_{CaCO_3} увеличивается (формула (2.17)), т.е. повышение температуры способствует образованию CaCO_3 (факт, сегодня, после рекламы «Калгон», известный каждой домохозяйке). При добыче нефти температура жидкости понижается от забоя к устьям скважин и по длине трубопроводов от скважин к насосным станциям. Поэтому при «обычном» технологическом процессе добычи нефти образования отложений карбоната кальция из-за изменения температуры не происходит. Если же технологический процесс предусматривает нагрев продукции добывающих скважин, то необходимо оценить возможность образования CaCO_3 при максимальной температуре и при положительном прогнозе либо снизить температуру, либо принять меры для предотвращения образования солеотложений. Это, в частности, относится к сепараторам-подогревателям. Температура поверхности жаровых труб сепараторов-подогревателей может достигать 300 °C. Поэтому, даже если солеотложения никогда не наблюдались в добывающих скважинах и трубопроводах данного месторождения, следует быть го-

товым к тому, что без принятия мер для предотвращения солеотложений минеральные отложения будут интенсивно образовываться на жаровых трубах и в трубопроводе подтоварной воды от сепаратора-подогревателя (см. рис. 2.4). Иногда повышение температуры, приводящее к образованию солеотложений, происходит вследствие нарушения технологического процесса. Характерный пример – неправильный выбор типоразмера УЭЦН при механизированной добыче нефти. Скважина была оборудована УЭЦН с номинальным дебитом 80 м³/сут, фактический дебит скважины составлял от 90 до 100 м³/сут, т.е. превышал номинальный дебит УЭЦН. При оптимизации добычи нефти посчитали, что, вероятно, данная скважина может давать больше жидкости (и нефти), и в скважину спустили УЭЦН с номинальным дебитом 140 м³/сут. Добыча жидкости возросла до 120 м³/сут, но через 28 сут произошел отказ УЭЦН. После извлечения УЭЦН установили причину отказа – перегрев двигателя в результате отложения карбоната кальция в насосе и на корпусе двигателя. До данного случая за предыдущие 8 лет эксплуатации солеотложений в этой скважине не наблюдали, а химический состав водной фазы практически не изменился. Объяснение очевидно. Как известно, УЭЦН охлаждается потоком жидкости. Притока жидкости из пласта не хватало для охлаждения УЭЦН с номинальным дебитом 140 м³/сут, и температура двигателя и установки повысилась до значений, при которых стало возможно образование карбоната кальция.

Изменение химического состава воды также может приводить к образованию CaCO₃. Существенное изменение химического состава происходит при смешивании вод разных месторождений. Классический случай: в воде одного месторождения высокая концентрация Ca²⁺, а в воде другого высокая концентрация HCO₃⁻. При смешивании этих вод происходит интенсивное выделение CaCO₃. Смешивание разных вод, одни из которых содержали 1000–

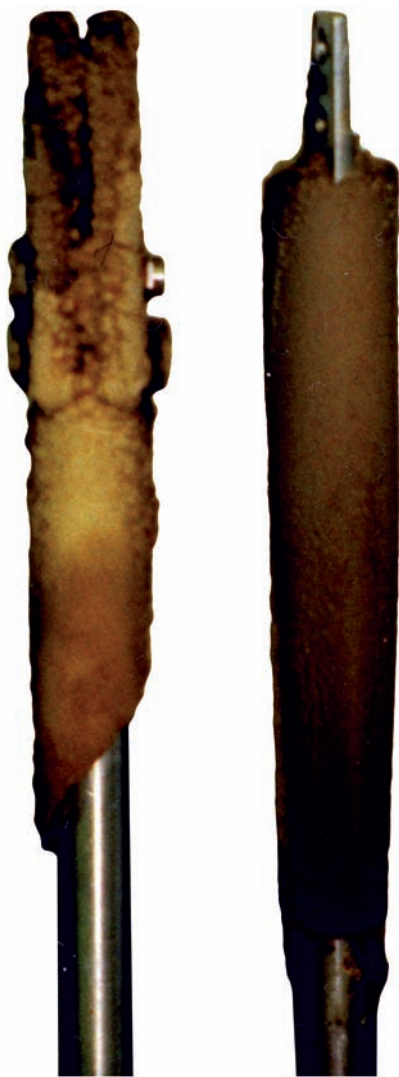


Рис. 2.7. Осадок карбоната кальция, образовавшийся на держателе и образцах контроля скорости коррозии весовым методом, экспонировавшихся в трубопроводе от скважины 401 до групповой замерной установки (г. Нижневартовск, 1995 г.)

4000 мг/л Ca^{2+} , а другие – 500–1800 мг/л HCO_3^- , привело к тому, что внутренняя поверхность трубопровода системы ППД месторождения Мишовдаг полностью покрылась минеральными отложениями, основным солеобразующим компонентом которых являлся карбонат кальция (рис. 2.5). Классическая ситуация встречается редко, обычно смешиваемые воды близки по химическому составу. Тем не менее оценивать возможность образования CaCO_3 необходимо каждый раз, когда предстоит смешивание вод, так как даже если воду, имеющую отрицательный индекс Ланжелье, но содержащую ионы Ca^{2+} и HCO_3^- , смешивают с водой, не содержащей этих ионов, то полученный раствор может иметь $\text{SI}_{\text{CaCO}_3} > 0$, если вторая вода является высокоминерализованной (проявляется влияние ионной силы раствора). На рис. 2.8 показано изменение индекса Ланжелье при разбавлении (1 : 1) подтоварной воды ($\text{Ca}^{2+} = 205$ мг/л; $\text{HCO}_3^- = 606$ мг/л; $\text{Cl}^- = 13930$ мг/л; $P_{\text{CO}_2} = 7,09$ кПа) раствором NaCl ($M = 142$ г/л), не содержащим ионов кальция и HCO_3^- . Как видно из данных рис. 2.8, при температуре 10 °С исходная вода имеет отрицательный индекс Ланжелье, а разбавленная – положительный. Частный случай изменения химического состава воды – повышение pH за счет уменьшения P_{CO_2} . Общее давление, а следовательно, и P_{CO_2} понижаются от забоя к устьям скважин и по длине трубопроводов от скважин к насосным станциям, поэтому вероятность образования отложений карбоната кальция из-за уменьшения P_{CO_2} возрастает от забоя к устьям скважин и по длине трубопроводов. Одновременное уменьшение t и P_{CO_2} противоположно влияют на образование CaCO_3 : расчет $\text{SI}_{\text{CaCO}_3}$ следует проводить

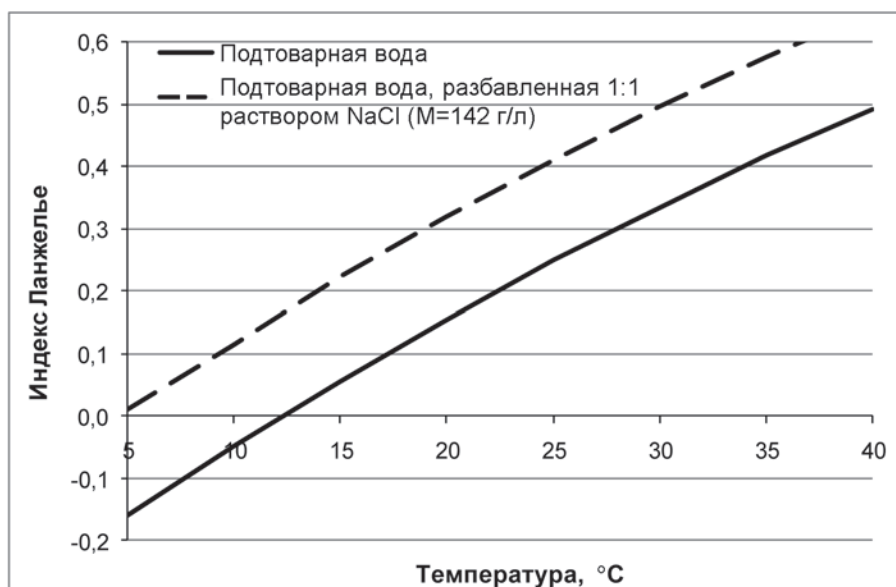


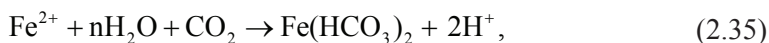
Рис. 2.8. Изменение индекса Ланжелье при разбавлении (1 : 1) подтоварной воды ($\text{Ca}^{2+} = 205$ мг/л; $\text{HCO}_3^- = 606$ мг/л; $\text{Cl}^- = 13930$ мг/л; $P_{\text{CO}_2} = 7,09$ кПа) раствором NaCl ($M = 142$ г/л)

для каждой точки промысловой системы, где происходит существенное изменение t или P_{CO_2} .

Прогнозирование образования карбоната железа. Карбонат железа ($FeCO_3$ – сидерит) является вторым часто встречающимся компонентом минеральных отложений в нефтепромысловых системах с углекислым газом [8, 16–18]. Он образуется в результате реакций:



Фоновые концентрации ионов железа в водных фазах нефтепромыслов, как правило, менее 1 мг/л. Превышение этого уровня до значений 5–15 мг/л и более (70–80 мг/л) происходит в результате коррозии промыслового оборудования. В нефтепромысловых системах из-за незначительных концентраций CO_3^{2-} образование $FeCO_3$ в объеме раствора идет по реакции (2.23), при условии что pH близко к 8. Чаще, однако, pH в объеме раствора значительно ниже 8, и реакция (2.23) протекает в тонком водном слое у поверхности металла (приэлектродный слой), обогащенном в результате коррозии ионами железа и подщелоченном из-за гидролиза $Fe(HCO_3)_2$. В этом случае на поверхности стали образуется плотный, непроницаемый осадок $FeCO_3$, обладающий хорошей адгезией и защитными свойствами [17–19]. Возможен и иной механизм осадкообразования – по реакции, протекающим в адсорбированном состоянии на поверхности стали (pH < 8) [20]:



Ионы водорода, высвобождающиеся по реакциям (2.25) и (2.26), расходуются на деполяризацию коррозионного процесса, гидрокарбонат железа, растворяясь, попадает в приэлектродный слой, а на поверхности стали образуется труднорастворимое соединение предполагаемого состава $FeO \cdot FeCO_3$, названное авторами [19] коррозитом. По [19] коррозит представляет собой легкопроницаемое рыхлое вещество черного цвета, отличающееся от известных окислов железа. В [16] было установлено, что в оксидном слое образцов углеродистой стали, корродировавших в трубопроводах ССН и в синтетической пластовой воде Самотлорского и других месторождений Нижневартовского района, присутствуют цементит (Fe_3C), сидерит и третья фаза, имеющая кубическую (типа шпинели) структуру, изоморфную структуре сидерита. Эта фаза, возможно, является суперпозицией структур вюстита (FeO), магхемита ($\alpha\text{-}Fe_2O_3$) и магнетита ($FeO \cdot Fe_2O_3$), которые имеют кубическую структуру. Поскольку третья фаза всегда присутствует вместе с $FeCO_3$ и не полностью растворившимся Fe_3C матрицы, но не обнаружена отдельно ни в одном из исследованных образцов, представляется более правильным называть коррозитом не ее, а гетерофазную структуру, состоящую из трех указан-

ных фаз. Далее термин «коррозит» мы будем употреблять именно в этом смысле. Прогноз образования коррозита не может быть сделан по формулам (2.15)–(2.17) из-за отсутствия справочных данных по его произведению растворимости. В то же время возможность использования индекса насыщения воды карбонатом железа для прогнозирования его выпадения в осадок подтверждена лабораторными экспериментами [21]. Индекс насыщения SI_{FeCO_3} можно рассчитать по формулам (2.21), (2.22), сделав необходимые замены (IP_{FeCO_3} вместо IP_{CaCO_3} и $a_{Fe^{2+}}$ вместо $a_{Ca^{2+}}$). На рис. 2.9 приведена рассчитанная нами диаграмма стабильности $FeCO_3$ для усредненного состава водной фазы продукции скважин Самотлорского месторождения. Области выше соответствующих кривых являются областями существования $FeCO_3$.

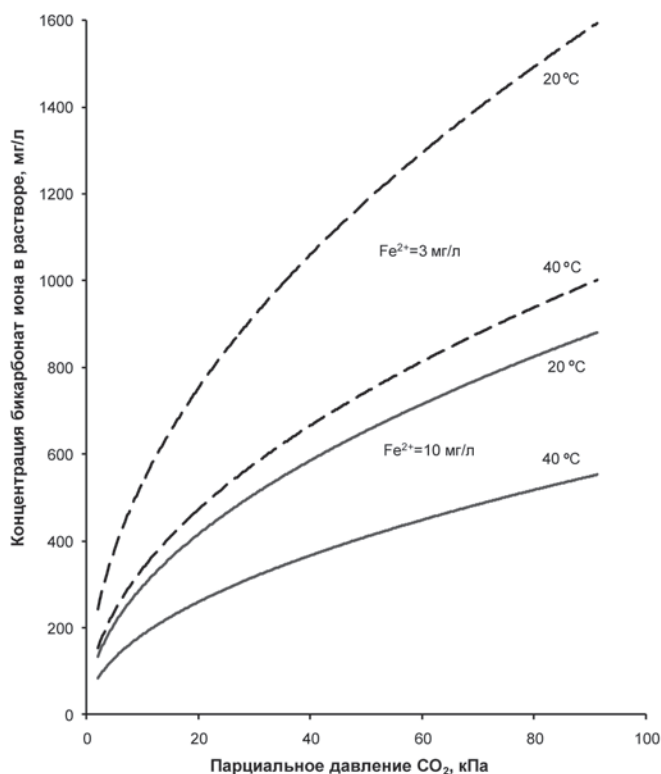


Рис. 2.9. Диаграмма существования сидерита для усредненной водной фазы продукции нефтяных месторождений Нижневартовского района. Области выше соответствующих кривых являются областями существования сидерита

Расчет SI_{FeCO_3} следует проводить для каждой точки промысловой системы, где происходит существенное изменение t , P_{CO_2} или химического состава водной фазы. Это утверждение относится не только к $CaCO_3$ и $FeCO_3$, но и к любым со-леотложениям.

Прогнозирование образования сульфата кальция, сульфата бария и сульфата стронция. Прогноз выпадения в осадок сульфатов кальция ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – гипс), бария (BaSO_4 – барит) и стронция (SrSO_4 – целестит) может быть дан на основе следующего подхода. Рассмотрим насыщенный раствор CaSO_4 , в котором концентрации катиона и аниона равны между собой:



$$\text{ПР}_{\text{CaSO}_4} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]. \quad (2.28)$$

Так как концентрации выражены в моль/л, а катион и анион двухвалентные, то

$$[\text{Ca}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = \sqrt{\text{ПР}_{\text{CaSO}_4}} = S. \quad (2.29)$$

Для большинства вод нефтепромысловых систем концентрации катиона и аниона не равны между собой. В рассматриваемом подходе разницу между концентрациями катиона и аниона соответствующей соли называют избыточной концентрацией осадкообразующего иона и обозначают X , $X = |[\text{Ca}^{2+}] - [\text{SO}_4^{2-}]|$. Пусть имеется насыщенный раствор CaSO_4 , в котором концентрации катиона и аниона не равны между собой (примем, что в избытке находится сульфат ион):

$$[\text{Ca}^{2+}] = S, \quad [\text{SO}_4^{2-}] = S + X. \quad (2.30)$$

Для насыщенного раствора с избыточной концентрацией осадкообразующего иона справедливо следующее соотношение (формулы (2.16) и (2.30), $\Pi = 1$):

$$\frac{S \cdot (S + X)}{\text{ПР}_{\text{CaSO}_4}} = 1 \quad (2.31)$$

или

$$S^2 + SX - \text{ПР}_{\text{CaSO}_4} = 0. \quad (2.32)$$

Положительный корень квадратного уравнения (2.32) равен:

$$S = \frac{-X + \sqrt{X^2 + 4\text{ПР}_{\text{CaSO}_4}}}{2}. \quad (2.33)$$

Для двухвалентных ионов:

$$S(\text{экв./л}) = \sqrt{X^2 + 4\text{ПР}_{\text{CaSO}_4}} - X, \quad (2.34)$$

или

$$S(\text{мг-экв./л}) = 1000(\sqrt{X^2 + 4\text{ПР}_{\text{CaSO}_4}} - X), \quad (2.35)$$

где S – равновесная при данных условиях концентрация сульфата кальция (т.е. концентрация сульфата кальция, соответствующая насыщенному раствору). Фактическая концентрация сульфата кальция в растворе (C_{CaSO_4}) равна концентрации

того иона (Ca^{2+} или SO_4^{2-}), который находится в растворе в меньшем количестве. При $S = C_{\text{CaSO}_4}$ (C_{CaSO_4} должна быть выражена в мг-экв./л) раствор насыщен CaSO_4 , при $S > C_{\text{CaSO}_4}$ раствор не насыщен сульфатом кальция (образование осадка CaSO_4 маловероятно), при $S < C_{\text{CaSO}_4}$ раствор пересыщен CaSO_4 (возможно образование осадка сульфата кальция). Формула (2.35) может быть использована для прогнозирования осадкообразования сульфатов кальция, бария и стронция, для этого необходимо знать зависимость $\text{PP}_{\text{CaSO}_4}$, $\text{PP}_{\text{BaSO}_4}$ и $\text{PP}_{\text{SrSO}_4}$ от температуры и ионной силы раствора (см. также [22]).

Для прогнозирования образования сульфата кальция чаще всего пользуются методикой Скиллмена–Мак–Дональда–Стиффа [23, 24], которые измерили $\text{PP}_{\text{CaSO}_4}$ в синтетических пластовых водах нефтяных месторождений для следующих условий: температура 10, 35, 50 и 80 °C, ионная сила растворов от 0 до 6,0 моль/л. Методика определения склонности вод нефтяных месторождений к отложению CaSO_4 с примером расчета приведена в прил. 3 (в [25] зависимость [23] $\text{PP}_{\text{CaSO}_4}$ от температуры и ионной силы раствора аппроксимировали полиномом, формула приведена в прил. 2). Существуют и другие методики прогнозирования образования CaSO_4 [26, 27].

Темплтон [28] измерил $\text{PP}_{\text{BaSO}_4}$ в растворах NaCl, содержащих незначительные концентрации ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} , при температуре 25, 35, 50, 65, 80 и 95 °C и ионной силе растворов 0–4,25 моль/л (данные (по: [29]) приведены в прил. 4; в прил. 2 зависимость $\text{PP}_{\text{BaSO}_4} = f(I, t)$ аппроксимирована полиномами).

Произведение растворимости сульфата стронция измеряли многие исследователи [30–34]. В [34] $\text{PP}_{\text{SrSO}_4}$ измерено для наиболее широкого ряда температур (38–149 °C) и ионной силы растворов (0–3,45 моль/л). Ниже мы приводим формулы для расчета $\text{PP}_{\text{SrSO}_4}$, полученные автором [29] по данным [34]:

$$\lg \text{PP}_{\text{SrSO}_4} = 1/aT, \quad (2.36)$$

$$a = 2,66498 \cdot 10^{-4} - \frac{0,244828}{T} + 53,543 \cdot 10^{-6} I - 1,91065 \cdot 10^{-4} \sqrt{I} - \\ - 1,383 \cdot 10^{-12} p^2 + \frac{1,103323 \cdot 10^{-6} p}{T} - 5,09 \cdot 10^{-10} p \sqrt{I}, \quad (2.36a)$$

где p – давление в системе (от 100 до 3000 psig²⁰).

Существуют ряд коммерческих компьютерных программ для прогнозирования образования солеотложений в скважинах, поверхностном оборудовании и при смешивании вод: ScaleChem 3.1 (компания «OLI Systems, Inc.»), Автотехнолог-salt, DownHole SATTM, ScaleSoftPitzerTM и др.

Не следует забывать, что положительный прогноз осадкообразования говорит о том, что осадкообразование *возможно*, т.е. раствор является пересыщенным данной солью, но не дает информации о кинетике осадкообразования: в реальных

²⁰ psig – фунты на квадратный дюйм по показаниям манометра, 1 psi = 6,894757 кПа.

системах ряд факторов могут существенно влиять на кинетику процесса осадкообразования. Достоверность прогноза зависит от правильности отбора проб и точности анализа; прогноз ограничен рамками используемых моделей.

2.4. ИНГИБИТОРЫ СОЛЕОТЛОЖЕНИЙ

Ингибиторами солеотложений называются химические вещества и их смеси, которые при добавлении их к пересыщенным водным растворам минеральных солей в соответствующей концентрации предотвращают или значительно снижают выделение из растворов осадков малорастворимых солей.

Ингибиторами солеотложений являются следующие вещества²¹ и их смеси:

– фосфоновые кислоты (гидроксиэтил-амино-ди(метиленфосфоновая) кислота эффективно ингибирует осадкообразование CaCO_3 ; 1-гидроксиэтан-(1,1-дифосфоновая), амино-три(метиленовая) фосфоновая, этилендиамин-тетра(метиленовая) фосфоновая, гексаметилендиамин-тетра(метиленфосфоновая), фосфонобутан-1,2,4-трикарбоновая кислоты эффективно ингибируют осадкообразование CaCO_3 и CaSO_4 ; диэтилентриамин-пента(метиленфосфоновая) кислота – BaSO_4);

– винилидендифосфоновая кислота и ее соли;
– фосфонаты – эфиры и соли фосфоновых кислот;
– ненасыщенные монокарбоновые и дикарбоновые кислоты;
– винилсульфоновая кислота и ее соли;
– соли и эфиры винилуксусной кислоты;
– виниловые спирты;
– винилхлорид;
– фосфорноватистая кислота;
– акриламид;
– водорастворимые анионные полимеры сложных эфиров акриловой, метакриловой или цианакриловой кислоты.

В действии ингибиторов солеотложений на процесс кристаллизации малорастворимых минеральных солей из пересыщенных водных растворов принято различать три механизма [35–38]:

– ингибитор, адсорбируясь на поверхности возникшего зародыша кристалла (центра кристаллизации), препятствует его дальнейшему росту – так называемый пороговый механизм (threshold effect) или стабилизирование пересыщенного раствора;

– ингибитор, адсорбируясь на активно растущей поверхности кристалла и на дефектах кристаллической решетки, останавливает или замедляет рост кристал-

²¹ Список веществ, эффективно ингибирующих выделение из растворов осадков малорастворимых солей, безусловно, не является полным: мы ограничились широко известными веществами, чаще всего входящими в состав коммерческих ингибиторов солеотложений для нефтегазовой промышленности.

ла, а также может изменять кристаллическую решетку (см. рис. 2.10) – ингибирование роста кристаллов;

– ингибитор, адсорбируясь на поверхности кристаллов, препятствует взаимодействию кристаллов между собой и их агрегированию в однородные отложения (см. рис. 2.10) – дисперсионный механизм (dispersion).

Индивидуальные вещества, являющиеся ингибиторами солеотложений, проявляют три механизма действия одновременно (рис. 2.10 иллюстрирует как ингибирование роста кристаллов, так и дисперсионный механизм), но один из эффектов, как правило, является преобладающим.

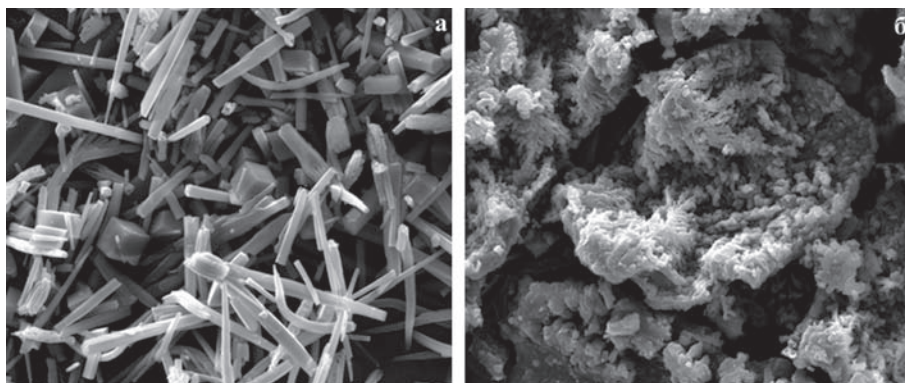


Рис. 2.10. Кристаллы CaCO_3 , выделившиеся из пересыщенного водного раствора. а – без ингибитора солеотложений; б – в присутствии ингибитора солеотложений. Сканирующий электронный микроскоп, $\times 2000$ [по: 38]

Считается, что фосфонаты замедляют рост кристаллов и изменяют их кристаллическую решетку, полимерные ингибиторы солеотложений в основном подавляют образование кристаллов солей из зародышей, а полиакрилаты действуют по дисперсионному механизму. В [37] показано, что для эффективного предотвращения выделения из пересыщенных растворов осадков малорастворимых солей ингибитор должен адсорбироваться на более чем 16 % поверхности всех кристаллов соли: и зародышей (центров кристаллизации), и растущих кристаллов. Так как ингибиторы солеотложений действуют на процесс кристаллизации за счет адсорбции, а не путем химических реакций²², то концентрации, при которых происходит ингибирование осадкообразования, не высоки, в среднем от 5 до 40 мг/л коммерческих продуктов, которые представляют собой 10–50 %-ные растворы индивидуальных веществ (и их смесей) в воде или водно-спиртовых смесях. Для эффективного предотвращения выделения осадков солей ингибиторы солеотложений необходимо добавлять к растворам до начала процесса кристаллизации,

²² Многие исследователи отмечают, что, несмотря на адсорбционный механизм действия ингибиторов солеотложений, в том числе фосфонатов, от 35 до 98 % фосфонатов, присутствующих в растворе как ингибиторы солеотложений, находятся в растворе в виде комплексов с ионами Ca^{2+} и Ba^{2+} [37, 39, 40].

т.е. перед тем, как химическое равновесие будет нарушено и раствор станет пересыщенным – перед повышением (понижением) температуры, понижением давления и перед смешиванием вод. Количественно эффективность ингибиторов солеотложений оценивают по защитному эффекту ингибирования солеотложений $z_{\text{ис}}$ как по результатам лабораторных испытаний, так и в промышленных условиях. Методика определения $z_{\text{ис}}$ подробно описана в следующем разделе.

Для успешного применения ингибиторов солеотложений во многих случаях желательно иметь возможность измерять концентрацию ингибитора в водных фазах нефтепромысловых систем, например при обработках скважин методом периодической подачи раствора ингибитора в затрубное пространство или методом нагнетания раствора ингибитора в ПЗП (см. разд. 2.6). Универсальной методики измерения концентрации полимерных ингибиторов солеотложений в водных фазах нефтепромысловых систем не существует. В отдельных коммерческих продуктах полимеры «помечены» радиоактивными изотопами и могут быть определены соответствующими методами (такое маркирование существенно увеличивает стоимость реагентов). Если в молекуле полимера присутствуют люминесцентные группы, они могут быть определены люминесцентными методами анализа. В [41, 42] концентрацию полимерных ингибиторов солеотложений определяли методом полиэлектролитного титрования.

Достаточно простые и надежные методики измерения концентрации ингибиторов солеотложений в водных фазах нефтепромысловых систем разработаны для реагентов, в состав которых входят фосфонаты. Такие методики в своем большинстве основаны на окислении фосфонатов до ортофосфатов с дальнейшим переводом ортофосфатов в фосфорномолибденовую кислоту и далее в молибденовую синь; определение фотометрическое (см. также [43]). В прил. 5 приведена методика, которой авторы пользуются более 15 лет.

2.5. ВЫБОР ИНГИБИТОРОВ СОЛЕОТЛОЖЕНИЙ

Статический лабораторный метод выбора ингибиторов солеотложений (для предотвращения выделения из растворов осадков солей CaCO_3 и CaSO_4) заключается в осаждении нагревом из исследуемой воды CaCO_3 и CaSO_4 без и в присутствии ингибитора солеотложений. После осаждения CaCO_3 и CaSO_4 концентрация ионов Ca^{2+} в растворе уменьшается. Ингибитор препятствует выделению осадков CaCO_3 и CaSO_4 , следовательно, ионы Ca^{2+} остаются в растворе; $z_{\text{ис}}$ рассчитывают по формуле:

$$z_{\text{ис}} = \frac{C_{\text{и}} - C_{\text{во}}}{C_{\text{в}} - C_{\text{во}}} \cdot 100 \%, \quad (2.37)$$

где $C_{\text{и}}$ – концентрация Ca^{2+} в исследуемой воде с ингибитором солеотложений после осаждения CaCO_3 или CaSO_4 (среднее из двух измерений); $C_{\text{во}}$ – концентрация

Ca^{2+} в исследуемой воде без ингибитора солеотложений после осаждения CaCO_3 или CaSO_4 (среднее из двух измерений); C_B – концентрация Ca^{2+} в исследуемой воде без ингибитора солеотложений до осаждения CaCO_3 или CaSO_4 (среднее из двух измерений). Опыт проводят в следующей последовательности. Дважды измеряют концентрацию Ca^{2+} в исследуемой воде (разница между результатами двух определений не должна превышать 5 % от меньшего результата, это относится ко всем последующим измерениям концентрации Ca^{2+}) и рассчитывают среднее C_B . Готовят четыре пробирки объемом не менее 120 мл, с плотно закрывающимися крышками, желательнее с коническим дном, чтобы визуально наблюдать выделение осадка. В каждую из пробирок наливают по 100 мл исследуемой воды, в две добавляют ингибитор солеотложений и тщательно перемешивают встряхиванием. Для осаждения CaCO_3 или CaSO_4 пробирки помещают на 24 ч в водяную баню с температурой 70–90 °С. Через 24 ч пробирки охлаждают до комнатной температуры, измеряют концентрации Ca^{2+} (при отборе проб из пробирок для проведения анализа на Ca^{2+} необходимо следить за тем, чтобы кристаллы CaCO_3 или CaSO_4 , образовавшиеся на дне пробирок, не попали в пробу) и рассчитывают средние значения по двум измерениям: $C_{\text{и}}$ (с ингибитором) и $C_{\text{во}}$ (без ингибитора). По формуле (2.37) рассчитывают защитный эффект ингибирования солеотложений.

В стандарте NACE TM0374–2001 «Laboratory Screening Tests to Determine the Ability of Scale Inhibitors to Prevent the Precipitation of Calcium Sulfate and Calcium Carbonate from Solution (for Oil and Gas Production Systems)» приведенная выше методика стандартизирована для определения сравнительной эффективности ингибиторов солеотложений. Средой для испытаний являются пересыщенные синтетические водные растворы CaCO_3 или CaSO_4 , температура осаждения 71 ± 1 °С, синтетический раствор с карбонатом кальция перед проведением испытаний насыщают CO_2 .

Динамический лабораторный метод выбора ингибиторов солеотложений позволяет выбрать реагенты для предотвращения выделения из растворов осадков солей CaCO_3 , FeCO_3 , CaSO_4 , BaSO_4 , SrSO_4 . Сущность метода заключается в прокачке с постоянным расходом синтетического пересыщенного раствора соли через длинную тонкую трубку – капилляр²³. Выделяющийся из пересыщенного раствора осадок соли откладывается на стенках капилляра и уменьшает его внутренний диаметр, в результате возрастает давление жидкости на входе в капилляр. Если ингибитор, добавленный к пересыщенному раствору, предотвращает выделение осадка, то возрастания давления не происходит. Принципиальная схема лабораторной установки приведена на рис. 2.11.

Синтетический водный раствор готовят на основании данных анализа водной фазы из нефтепромысловой системы, которую хотят моделировать. Чтобы осадкообразование происходило в капилляре, а не в объеме раствора, отдельно

²³ В работах, посвященных динамическому методу выбора ингибиторов солеотложений, длинную тонкую трубку, через которую прокачивают пересыщенный раствор соли, традиционно называют капилляром, подчеркивая, что толщина трубки намного меньше ее длины и только; капиллярный эффект в данном случае места не имеет.

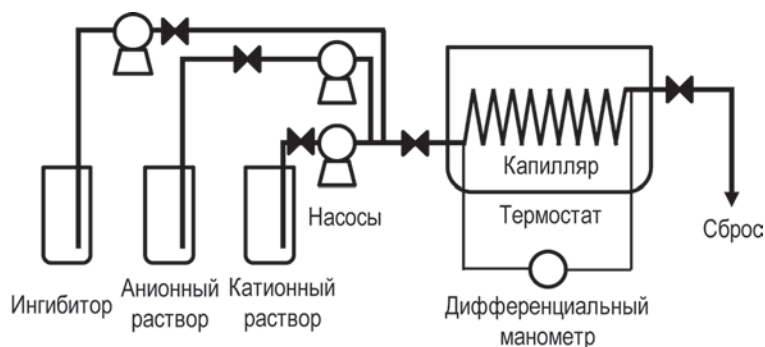


Рис. 2.11. Принципиальная схема лабораторной установки для выбора ингибиторов солеотложений динамическим методом

готовят катионный и анионный растворы, которые при смешивании (обычно 1 : 1) дают пересыщенный моделируемый раствор из нефтепромысловой системы. Катионный и анионный растворы подают в капилляр отдельными насосами. При правильно выбранных условиях эксперимента (химический состав раствора, температура и скорость прокачки раствора), через некоторое время после его начала давление на входе в капилляр начинает возрастать, что свидетельствует об образовании солеотложений в капилляре. Чаще всего используют капилляры, изготовленные из нержавеющей стали. Длина капилляра обычно 1 м (в некоторых

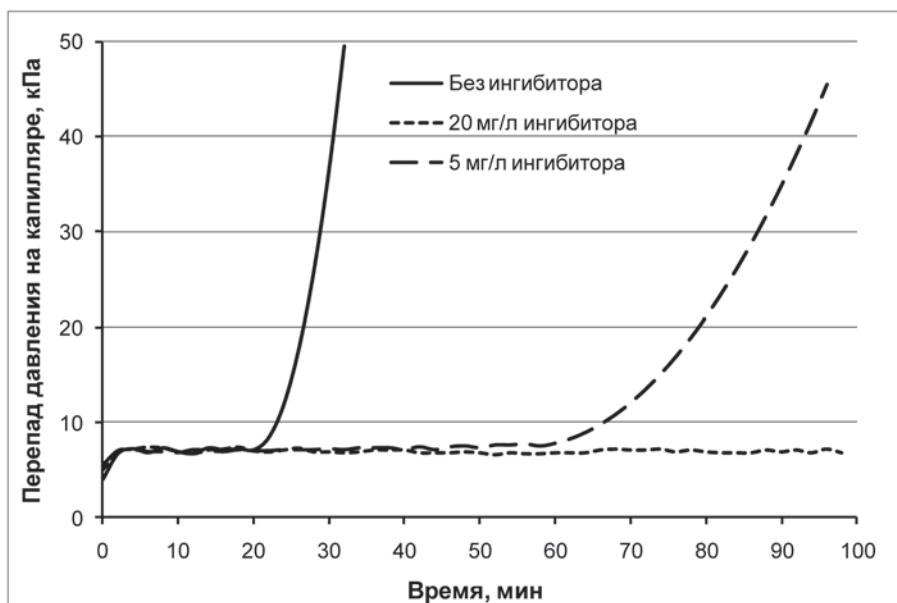


Рис. 2.12. Изменение перепада давления на капилляре во времени при выборе ингибитора солеотложений динамическим методом

лабораториях используют более длинные, до 15 м, капилляры); внутренний диаметр 1,0 мм (от 0,05 до 2,0 мм). Температура проведения экспериментов 70–90 °С (20–150 °С); скорость прокачки раствора 10,0 мл/мин (0,2–60 мл/мин); «выходными данными» являются зависимости «перепад давления на капилляре–время»; перепад давления на капилляре при образовании осадка до 90 кПа [44]. Типичные данные динамического лабораторного метода выбора ингибиторов солеотложений приведены на рис. 2.12.

После окончания тестирования осадки солей, образовавшиеся в капилляре, растворяют, прокачивая через капилляр соответствующие растворители: 4 %-ный раствор азотной кислоты или 10 %-ный раствор муравьиной кислоты для удаления карбоната кальция, водный раствор трилона Б (2-водная динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты) для удаления сульфатов [44].

Ингибитор рекомендуют к опытно-промышленным испытаниям, если при лабораторных испытаниях защитный эффект ингибирования солеотложений $z_{ис}$ составляет 75–90 % при концентрации ингибитора 5–30 мг/л.

2.6. МЕТОДЫ ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ СОЛЕОТЛОЖЕНИЙ В ДОБЫВАЮЩИХ СКВАЖИНАХ И НАЗЕМНОМ ОБОРУДОВАНИИ

Применение ингибиторов солеотложений является основным методом предотвращения солеотложения в добывающих скважинах. Ингибитором солеотложений, в первую очередь, следует обрабатывать те скважины, в которых солеотложения уже приводили к осложнениям при добыче нефти. На предприятиях, как правило, имеются статистические данные о том, где наблюдали солеотложения, водные фазы каких пластов склонны к выделению осадков солей (в зависимости от дебитов скважин и обводненности добываемой продукции), а также результаты химических анализов солеотложений – фонд так называемых солепроявляющих скважин [45]. Для выявления (и подтверждения) образования солеотложений в скважинах необходимо производить осмотр НКТ и УЭЦН при каждом извлечении их на поверхность в процессе проведения подземных и капитальных ремонтов скважин, а также при всех работах, связанных с подъемом лифтового оборудования. Особенно тщательно следует анализировать причины выхода из строя УЭЦН и фиксировать все случаи отказов, связанные с отложением осадков солей в насосе и на корпусе двигателя. Ингибитором солеотложений следует обрабатывать также и те скважины, прогноз осадкообразования в которых положительный. Для этого не реже одного раза в год необходимо проводить химический анализ водной фазы всех добывающих скважин месторождения и рассчитывать соответствующие индексы – фонд солепроявляющих скважин необходимо уточнять и пересматривать ежегодно.

Подачу ингибиторов солеотложений в добывающие скважины осуществляют теми же основными способами, что и подачу ИПО (см. гл. 1, разд. 1.8):

- 1) периодическое нагнетание раствора ингибитора в ПЗП;
- 2) периодическая подача раствора ингибитора в затрубное пространство скважины (кольцевое пространство между обсадной колонной и НКТ);
- 3) постоянная подача ингибитора на прием насоса с помощью ДУ и специальных труб, которые при подземном ремонте устанавливаются с внешней стороны НКТ от устья скважины до приема насоса, выводят из скважины через фонтанную арматуру и подключают к насосу ДУ.

Предпочтительным является последний способ.

Периодическое нагнетание раствора ингибитора в ПЗП обычно проводят во время подземных ремонтов скважин, непосредственно перед спуском подземного оборудования и после промывки скважины до искусственного забоя. Ингибитор нагнетают (закачивают) в пласт в виде 10–15 %-ного водного раствора. Чтобы продуктивный пласт работал как естественный дозатор, т.е. ингибитор вымывался бы из ПЗП длительное (30–90 сут) время, а не 2–4 дня, необходимо, чтобы ингибитор адсорбировался на породе пласта. С этой целью проводят предварительную обработку пласта: перед нагнетанием раствора ингибитора солеотложений в пласт нагнетают 20–25 м³ водного раствора ПАВ и деэмульгатора для разрушения и удаления из ПЗП водонефтяной эмульсии. Концентрация ПАВ в растворе для предварительной обработки 3000–7000 г/м³, концентрация деэмульгатора 500–1000 г/м³. Раствор ингибитора необходимо не только закачать в ПЗП, но и прокачать («продавить») вглубь пласта. Для этого после нагнетания раствора ингибитора в ПЗП дополнительно нагнетают определенный объем воды с добавлением ингибитора солеотложений (80–120 г/м³). Для достижения хороших результатов раствор ингибитора нужно продавать вглубь пласта на ~2 м: объем воды, который необходимо нагнетать в пласт после раствора ингибитора, рассчитывают как объем прямого цилиндра радиусом 2 м и высотой, равной высоте интервала перфорации. Технология обработки скважины методом нагнетания раствора ингибитора солеотложений в ПЗП включает следующие основные операции:

- выбор ингибитора и определение его концентрации, обеспечивающей в данной системе необходимый защитный эффект;
- расчет массы ингибитора для нагнетания в ПЗП, расчет объема воды для приготовления 10–15 %-ного раствора ингибитора и расчет объема воды, нагнетаемой в ПЗП после раствора ингибитора;
- спуск технологических НКТ ниже интервала перфорации;
- промывка скважины (при открытом затрубе) технической (сеноманской) водой с двукратным замещением жидкости в технологических НКТ;
- подъем технологических НКТ на 2–3 м выше кровли интервала перфорации;
- определение приемистости пласта: если она менее 100 м³/сут, то нагнетание раствора ингибитора в ПЗП проводить не следует;
- приготовление раствора для предварительной обработки (в 25 м³ технической воды растворяют ~125 л ПАВ, ~15 л деэмульгатора и 15 л ингибитора солеотложений) в бойлере или мерной емкости агрегата ЦА-320;

- нагнетание раствора для предварительной обработки в ПЗП агрегатом ЦА-320;
- приготовление 10–15 %-ного раствора ингибитора в бойлере или мерной емкости агрегата ЦА-320;
- нагнетание раствора ингибитора в ПЗП (при закрытом затрубье) агрегатом ЦА-320;
- продавка раствора ингибитора в пласт водой с ~ 100 г/м³ ингибитора солеотложений (при закрытом затрубье) агрегатом ЦА-320;
- реагирование: скважину закрывают и на 6–12 ч для того, чтобы ингибитор адсорбировался на породе пласта;
- подъем технологических НКТ и спуск подземного оборудования;
- запуск скважины и вывод ее на рабочий режим.

Когда ПЗП используют как естественный дозатор для ингибиторов солеотложений, при расчете массы (веса) ингибитора для нагнетания в ПЗП принимают во внимание эмпирическое правило «одной третьей». Это правило заключается в следующем: третья часть закачанного в ПЗП ингибитора солеотложений необратимо адсорбируется на породе пласта (при нескольких первых обработках), третья часть закачанного в ПЗП ингибитора солеотложений выносится за первые несколько суток (от 3 до 15) после начала работы скважины, и только оставшаяся треть закачанного в ПЗП ингибитора солеотложений выносится длительное время. Поэтому расчет массы (веса) ингибитора солеотложений для нагнетания в ПЗП производят по формуле:

$$M_{\text{испзп}} = 3C_{\text{ис}}Q_{\text{св}}t_{\text{в}}1000^{-1}, \quad (2.38)$$

где $M_{\text{испзп}}$ – масса (вес) ингибитора солеотложений для нагнетания в ПЗП, кг; $C_{\text{ис}}$ – концентрация ингибитора солеотложений в водной фазе продукции скважины, обеспечивающая в данной системе требуемый (заданный) защитный эффект, мг/л (\approx г/т); $Q_{\text{св}}$ – дебит скважины по воде, м³/сут (\approx т/сут); $t_{\text{в}}$ – планируемое время выноса ингибитора из пласта, сут (обычно не более 90 сут); 1000^{-1} – множитель перевода граммов в килограммы; 3 – коэффициент правила «одной третьей». После двух-трех обработок скважины одним и тем же ингибитором солеотложений коэффициент 3 может быть заменен коэффициентом 3/2, так как из-за насыщения породы пласта ингибитором прекратится его необратимая адсорбция.

Период активного ингибирования, т.е. *фактическое время выноса ингибитора в количестве, достаточном, чтобы концентрация ингибитора солеотложений в водной фазе продукции скважины была не ниже $C_{\text{ис}}$* , не равен планируемому времени выноса ингибитора из пласта. Период активного ингибирования зависит от дебита скважины: при малых дебитах период активного ингибирования больше $t_{\text{в}}$, при больших – меньше. Период активного ингибирования определяют экспериментально, контролируя концентрацию ингибитора солеотложения в водной фазе продукции скважины после обработки – во время периода активного ингибирования концентрация ингибитора $\geq C_{\text{ис}}$. Типичная кривая изменения

концентрации ингибитора солеотложений в водной фазе продукции скважины во времени после обработок скважины методом нагнетания раствора ингибитора в ПЗП приведена на рис. 2.13. Период активного ингибирования в скважине 571 при планированном времени выноса 70 сут после первой обработки составил ~88 сут, после второй – ~94, после третьей – ~80.

Технология обработки скважин методом периодической подачи раствора ингибитора солеотложений в затрубное пространство является более простой по сравнению с описанной выше технологией нагнетания раствора ингибитора в ПЗП. Ингибитор подают в затрубное пространство скважин также в виде 10–15 %-ного водного раствора. Преимущество данной технологии, по сравнению с технологией нагнетания раствора ингибитора в ПЗП, заключается в том, что обработки можно производить во время эксплуатации скважин, а не только во время подземных ремонтов. Недостатком является необходимость более частых (в среднем один-два раза в месяц) обработок. Технология периодической подачи раствора ингибитора в затрубное пространство скважин состоит из следующих основных операций:

- выбор ингибитора и определение его концентрации, обеспечивающей в данной системе необходимый защитный эффект;
- расчет массы ингибитора для подачи в затрубное пространство скважины и расчет объема воды для приготовления 10–15 %-ного раствора ингибитора;

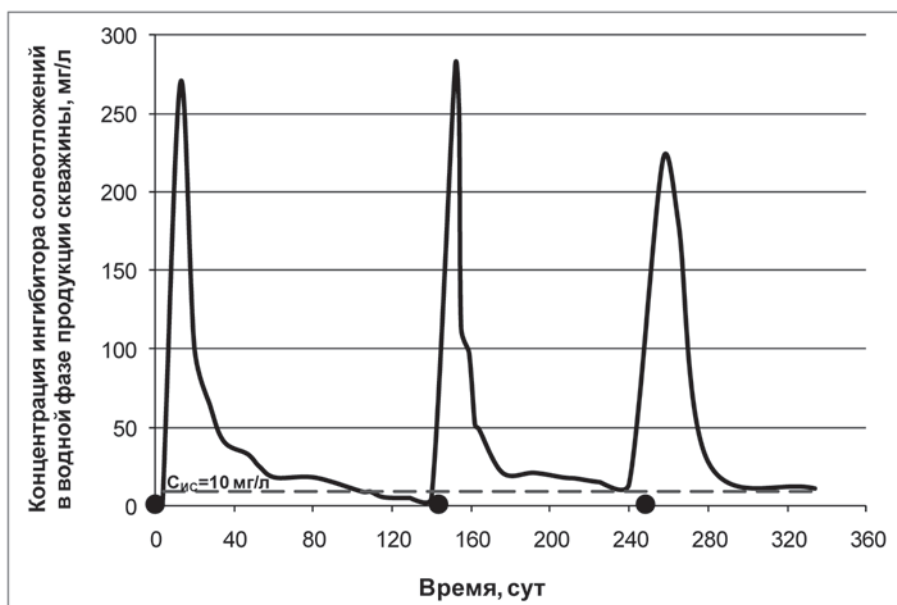


Рис. 2.13. Изменение концентрации ингибитора солеотложений в водной фазе продукции скважины после обработок скважины методом нагнетания раствора ингибитора солеотложений в ПЗП. Скважина 571 Ван-Еганского месторождения (Западная Сибирь, Нижневартовский район). Черными кружками отмечены дни обработок скважины

– приготовление раствора ингибитора в бойлере или мерной емкости агрегата ЦА-320;

– подача раствора ингибитора в затрубное пространство скважин агрегатом ЦА-320 без остановки УЭЦН.

Расчет массы (веса) ингибитора для подачи в затрубное пространство скважины производят по формуле:

$$M_{\text{исзт}} = 2C_{\text{ис}} Q_{\text{св}} t_0 1000^{-1}, \quad (2.39)$$

где $M_{\text{исзт}}$ – масса (вес) ингибитора солеотложений для подачи в затрубное пространство скважины, кг; t_0 – периодичность обработок скважины, сут; 1000^{-1} – множитель перевода граммов в килограммы; 2 – коэффициент, учитывающий, что около половины ингибитора выносится за первые несколько суток. Период активного ингибирования после обработки скважины методом подачи раствора ингибитора в затрубное пространство зависит от дебита скважины, динамического уровня жидкости в затрубном пространстве, газового фактора и глубины спуска УЭЦН. Период активного ингибирования определяют экспериментально, контролируя концентрацию ингибитора солеотложения в водной фазе продукции скважины после обработки – во время периода активного ингибирования концентрация ингибитора $\geq C_{\text{ис}}$. Периодичность обработок скважины (t_0) должна быть не больше периода активного ингибирования.

Для предотвращения солеотложения в наземном оборудовании в первую очередь (там, где это возможно) следует применять технологические методы: не допускать повышения (для CaCO_3 , FeCO_3 , CaSO_4 , SrSO_4) или понижения (для BaSO_4) температуры, приводящего к выделению осадков солей; предотвращать смешивание вод, в результате которого могут образоваться солеотложения; не допускать неконтролируемого штуцирования, приводящего к резкому локальному изменению давления. Если технологических методов оказывается недостаточно для предотвращения солеотложения или их применение невозможно, используют ингибиторы солеотложений. Технология применения – непрерывная подача ингибитора в защищаемую систему в таком количестве, чтобы его концентрация в водной фазе была не ниже $C_{\text{ис}}$. Непрерывную подачу ингибиторов солеотложений осуществляют блочными автоматизированными ДУ.

2.7. УДАЛЕНИЕ СОЛЕОТЛОЖЕНИЙ. РАСТВОРИТЕЛИ СОЛЕОТЛОЖЕНИЙ

Из практики работы нефтедобывающих предприятий хорошо известно, что предотвратить образование минеральных отложений проще (и дешевле!), чем удалить уже образовавшиеся осадки минеральных солей (см., например, рис. 2.4).

Образовавшиеся минеральные отложения могут быть удалены с поверхности нефтепромыслового оборудования механическими способами или с помощью

химических реагентов – растворителей солеотложений. Удаление минеральных отложений является дорогостоящим (и трудоемким) процессом из-за следующих факторов:

- потери в добыче нефти в результате простоя оборудования;
- затраты на замену нефтепромыслового оборудования, вышедшего из строя в результате образования минеральных отложений и не подлежащего ремонту и восстановлению;
- затраты на работы по разборке, очистке и сборке очищаемого оборудования;
- затраты, связанные с использованием дополнительного оборудования, приспособлений и реагентов;
- затраты по утилизации удаленных твердых веществ или отработанных химических реагентов.

Механические способы удаления минеральных отложений включают разламывание и измельчение солеотложений (фрезы, ударные инструменты типа Hipp Tripper компании «Baker Oil Tools»), рассверливание, смывание водой под высоким давлением, гидромеханические струйные методы – добавление к водяной струе твердой фазы (1–5 % масс.), в некоторых случаях – очистку трубопроводов скребками, и др. При механических способах удаления минеральных отложений с поверхности наземного оборудования необходима его полная или частичная разборка.

Растворители солеотложений представляют собой смеси органических и неорганических кислот (муравьиная, лимонная, щавелевая, фосфорная и др.), к которым добавлены ПАВ и ингибиторы кислотной коррозии (обычно катапины). Типичный расход растворителей солеотложений – 1 кг на 180–260 г солеотложений. Динамика растворения солеотложений зависит от их плотности, химического состава и кристаллической структуры, температуры и условий проведения обработки: скорость растворения увеличивается при создании в системе циркуляции реагента. Скорость реакции растворителей с отложениями повышается с увеличением температуры; оптимальная температура применения растворителей 50–60 °С.

Список литературы к главе 2

1. Lange's handbook of chemistry. – Fourteenth Ed. / Ed. John A. Dean. – NY: McGraw-Hill, Inc., 1992.
2. Plummer L.N., Busenberg E. The solubilities of calcite, aragonite, and vaterite in CO₂-H₂O solutions between 0 and 90 degrees C, and an evaluation of the aqueous model for the system CaCO₃-CO₂-H₂O // Geochim. Cosmochim. Acta. 1982. Vol. 46. P. 1011.
3. Langelier W.F. The analytical control of anticorrosion water treatment // J. Amer. Water Works Assoc. 1936. Vol. 28. P. 1500.
4. Воды нефтяных и газовых месторождений СССР: справочник / под ред. Л.М. Зорькина. – М.: Недра. 1989. – 382 с.

5. Гутман Э.М., Сивоконь И.С., Маркин А.Н., Озаркив А.А., Сотник С.А. Защита металла на Белозерном ГПЗ // Газовая промышленность. 1990. № 9. С. 41–43.
6. NACE, API. Corrosion of Oil and Gas Well Equipment, 1958.
7. Carlson H.A. The pH of water from gas-condensate well saturated with carbon dioxide at various pressures // Petr. Engnr. 1946. Vol. 18, № 2.
8. Сивоконь И.С., Маркин А.Н., Маркина Т.Т. Методика и алгоритм расчета химического равновесия пластовых вод Самотлорского месторождения. – М., 1988. – Деп. во ВНИИОЭНГ 30.09.88, № 1634-нг.
9. Crolet J., Bonis M. pH measurement under high pressure of CO₂ and H₂S // Materials Performance. 1984. Vol. 23, № 5. P. 35–42.
10. РД 39–23–1055–84. Инструкция по методам анализа минерального состава пластовых вод и отложения солей. – СибНИИПИ, 1984.
11. РД 39–1–442–80. Прил. 8. Методика количественного химического анализа карбонатной породы на содержание окислов кальция, магния, железа и нерастворимого остатка.
12. Ryznar J.W. A new Index for Determination Amount of Calcium Carbonate Scale Formed by Water // J. Am. Water Works Assoc. 1944. Vol. 36. P. 472.
13. Stiff H.A., Davis L.E. A Method for Predicting The Tendency of Oil Field Waters to Deposit Calcium Carbonate // Transactions AIME. 1952. Vol. 195. P. 213.
14. Oddo J.E., Tomson M.B. Simplified Calculation of CaCO₃ Saturation at High Temperatures and Pressures in Brine Solutions // J. Pet. Tech. 1982. July. P. 1583–1590.
15. Snoeyink Y.L., Jenkins D. Water Chemistry. NY: John Wiley & Sons, 1980.
16. Маркин А.Н., Легезин Н.Е. Исследование углекислотной коррозии стали в условиях осаждения солей // Защита металлов. 1993. Т. 29, № 3. С. 452–459.
17. De Waard C., Lotz U. Prediction of CO₂ Corrosion of Carbon Steel // Corrosion/93. 1993. Paper 69. NACE. Houston, Texas.
18. Burke P.A., Hausler R.H. Assessment of CO₂-Corrosion in the cotton valley Limestone trend // Materials Performance. 1985. Vol. 24, № 8. P. 26–35.
19. Нефтяная промышленность. РНТС. Сер. Коррозия и защита в нефтегазовой промышленности. К вопросу о механизме углекислотной коррозии углеродистой стали // В.П. Кузнецов, Н.Г. Черная. – М.: ВНИИОЭНГ, 1980. Вып. 8. – С. 2–5.
20. Нефтяная промышленность. РНТС. Сер. Коррозия и защита в нефтегазовой промышленности. Влияние объема воды на величину углекислотной коррозии стальных труб газоконденсатных скважин и некоторые вопросы механизма этого процесса // В.П. Кузнецов С.А. Цепелев. – М.: ВНИИОЭНГ, 1978. Вып. 6. – С. 9–12.
21. Markin A.N. Treating Carbon Dioxide Corrosion in Western Siberian Oilfield Systems // Materials Performance. 1994. Vol. 33, № 10. P. 52–55.
22. ASTM D 4328–08. Standard Practice for Calculation of Supersaturation of Barium Sulfate, Strontium Sulfate, and Calcium Sulfate Dihydrate (Gypsum) in Brackish Water, Seawater, and Brines.
23. Skillman H.L., McDonald J.P., Stiff H.A. A Simple, Accurate, Fast Method for Calculating Calcium Sulfate Solubility in Oil Field Brine // Spring Meeting of the Southwestern District. March. USA. API, Lubbock, Texas, 1969.
24. Панов В.А., Емков А.А., Позднышев Г.Н. Оценка склонности пластовых вод к отложению гипса в нефтепромысловом оборудовании // Нефтяное хозяйство. 1980. № 2. С. 39–41.
25. Антипин Ю.В., Валеев М.Д., Сыртланов А.Ш. Предотвращение осложнений при добыче обводнённой нефти. – Уфа: Башк. кн. изд-во, 1987. – 168 с., илл.
26. Carlberg B.L., Matches R.R. Solubility of Calcium Sulfate in Brine // SPE paper. 1973. 4353.
27. Melter, Ostroff // Environmental Science and Technology. 1967. Vol. 1, № 10. P. 815–819.
28. Templeton C.C. Solubility of Barium Sulfate in Sodium Chloride Solutions from 25 °C to 95 °C // J. Chem. and Eng. Data. 1960. Vol. 5. P. 514.
29. Charles C. Patton Applied Water Technology. First Ed. Second Printing. – USA: Campbell Petroleum Series, 1991.

30. *Davis J.M., Collins A.G.* Solubility of Barium and Strontium Sulfates in Strong Electrolyte Solutions // Environmental Science and Technology. 1971. Vol. 5. P. 1039.
31. *Jacques D.F., Gollberg J.B., Whiteside W.C.* Strontium Sulfate Solubility and the Effects of Scale Inhibitors // NACE Middle East Corrosion Conference, Bahrain, April 1979.
32. *Fletcher G.E., French T.R., Collins A.G.* A Method for Calculating Strontium Sulfate Solubility // U.S. DOE/BETC/RI-80/10, April 1981.
33. *Vetter O.J.G., Vandenbroek I., Nayberg J.* SrSO_4 : The Basic Solubility Data // SPE Paper. 1983. 11803.
34. *Jacques D.F., Bourland B.I.* A study of Solubility of Strontium Sulfate // J. Pet. Tech. 1983. April. P. 292–300.
35. *Yuan M.D., Jamieson E., Hammonds P.* Investigation of Scaling and Inhibition Mechanisms and the Influencing Factors in Static and Dynamic Inhibition Tests // Corrosion/98. 1998. Paper 98067. NACE Int.
36. *Sorbie K.S., Laing N.* How Scale Inhibitors Work: Mechanisms of Selected Barium Sulphate Scale inhibitors Across a Wide Temperature Range // SPE Int. Symp. on Oilfield Scale, 26–27 May 2004, Aberdeen, UK. 2004. SPE Paper 87470-MS.
37. *Tomson M.B., Fu G., Watson M.A., Kan A.T. Rice U.* Mechanisms of mineral scale inhibition // SPE Oilfield Scale Symp. 30–31 January 2002, Aberdeen, UK. 2002. SPE Paper 74656.
38. *Quang ZhenHua, Chen YongChang, Wang XiuRong, Shi Cheng, Liu YunJie, Ma ChongFang.* Experimental study on scale inhibition performance of a green scale inhibitor polyaspartic acid // Sci. China Ser. B-Chem. 2008. Vol. 51, № 7. P. 695–699.
39. *Tomson M.B., Kan A.T., Oddo J.E.* The acid/base and metal complex solution chemistry of the polyphosphonate, DTPMP versus temperature and ionic strength // Langmuir. 1994. Vol. 10. P. 1442–1449.
40. *Frostman L.M., Kan A.T., Tomson M.B.* // Calcium phosphates in biological and industrial systems. / Ed. Z. Amjad. Boston: Kluwer Academic Publishers, 1998. P. 493–506.
41. *Karl-Heinz W., Ulrich S., Diete H.* Characterization and Detection of polyanions by direct polyelectrolyte titration // Makromol. Chem. 1991. P. 553–565.
42. *Alfred R., Karl-Heinz B., Ahmed U.* Quantitative Determination of Polymeric Scale Inhibitors by Polyelectrolyte Titration // Proc. of IDA, Abu Dhabi, 1995, Nov. 18–24. 1995. P. 207–221.
43. ASTM D 6501–09. Standard Test Method for Phosphonate in Brines.
44. Dynamic Scale Inhibitor Evaluation Apparatus and Procedures in Oil and Gas Production // NACE Int. Publ. 31105. 2005.
45. *Семенов Д.С.* Методы борьбы с солеотложением в ООО «РН-Пурнефтегаз» // Инженерная практика. Пилотный выпуск. 2010. С. 29–33.

ГЛАВА 3

КОРРОЗИЯ

Коррозия состоит в последовательном разобщении или перерождении собственных химических связей материала в ходе физико-химического взаимодействия его компонентов с компонентами, телами и энергетическими полями среды.

В.М. Новаковский

3.1. ВВЕДЕНИЕ

Коррозия оборудования в нефтепромысловых системах является электрохимической и обусловлена присутствием в добываемой продукции минерализованной водной фазы и растворенных в ней коррозионных газов: кислорода, сероводорода и CO_2 . Теория и практика коррозионных исследований более полувека назад установила, что роль кислорода в коррозионных процессах несоизмеримо выше, чем H_2S и CO_2 , вследствие различий их окислительных способностей и парциальных давлений. Развитие нефтедобычи в первой половине XX века выявило технические системы с попутным газом, содержащим до 10 % H_2S и CO_2 . В те годы добычу нефти вели с небольших глубин, преимущественно ШГН. Наличие в продукции скважин H_2S и поступление кислорода воздуха в открытые системы сбора нефти вызывало серьезные проблемы.

Растворенный кислород инициирует коррозию при очень низких концентрациях (менее 1,0 мг/л). Кислород не содержится в продуктивных пластах, и его присутствие в коррозионной среде (КС) всегда имеет техногенное происхождение. Проникновение кислорода в КС происходит в результате нарушения герметичности насосов, запорной и регулирующей арматуры и др. Другой источник кислорода – вода из природных источников, используемая для заводнения пластов и содержащая до 7 мг/л растворенного кислорода. Кислород участвует в коррозионном процессе двумя способами. Во-первых, он является сильным деполяризатором (окислителем). Во-вторых, кислород удаляет ионы железа с анодных зон металла, окисляя их и переводя в объем электролита. Таким образом, кислород предотвращает анодную поляризацию ионами двухвалентного железа. Окисление двухвалентного железа в трехвалентное в присутствии кислорода может происходить достаточно быстро, в результате чего на металле образуется слой гидроокиси железа $\text{Fe}(\text{OH})_3$, способный замедлять коррозию. Однако присутствие хлори-

дов препятствует формированию такого слоя. При углекислотной коррозии стали, особенно в присутствии водорастворимых и вододиспергируемых ингибиторов коррозии, кислород даже при низких (менее 0,05 мг/л) концентрациях вызывает питтинговую и язвенную коррозии.

Сероводород содержится в продукции скважин многих нефтяных месторождений. H_2S , обладая высокой, до 3000 мг/л при 30 °С, растворимостью в воде, ведет себя в растворе электролита как сильная кислота. При росте в КС концентрации сероводорода в 20 раз скорость коррозии увеличивается в 2–3 раза [1]. Продуктом сероводородной коррозии являются сульфиды железа с общей формулой Fe_xS_y . Установлено [2], что при низких, до 2 мг/л, концентрациях сероводорода сульфидная пленка состоит преимущественно из троилита FeS и пирита FeS_2 с размерами кристаллов до 20 нм. При концентрациях сероводорода до 20 мг/л появляется некоторое количество кансита Fe_9S_8 , а при концентрациях сероводорода выше 20 мг/л кансит преобладает (размеры кристаллов до 75 нм). Кансит обладает несовершенной кристаллической решеткой, поэтому не препятствует диффузии ионов железа и не обладает защитным действием. Откладываясь на поверхности металла в виде осадка черного цвета с выраженным характерным запахом, сульфиды железа образуют с металлом гальваническую пару, в которой играют роль катода. Разность потенциалов в этой гальванической паре достигает 0,2–0,4 В. Это способствует образованию глубоких язвенных повреждений. По имеющимся данным, скорость коррозии углеродистой стали интенсивно возрастает с ростом концентрации сероводорода от 0 до 150 мг/л, после чего снижается [2]. Совместное действие сероводорода и углекислоты приводит к более интенсивным коррозионным разрушениям, чем раздельное действие этих веществ. В КС, содержащей сероводород, даже следовые концентрации кислорода (менее 0,1 мг/л) инициируют катодную деполяризацию, в результате чего интенсивность коррозионных процессов возрастает [3, 4]. По некоторым данным, при наличии в среде только сероводорода глубина проникновения коррозии достигает 1,0–1,5 мм/год, а в присутствии одновременно сероводорода и кислорода – 6,0–8,0 мм/год [2]. Основная опасность КС, обогащенных сероводородом, не возрастание скорости коррозии, а усиление наводороживания стали, приводящее к охрупчиванию и растрескиванию металла. Водородное охрупчивание в условиях статического нагружения стали приводит к снижению ее длительной прочности (т.е. к статической водородной усталости, или в случае сероводородсодержащих КС – к сульфидному растрескиванию). Сероводород продуцируется также и микроорганизмами. Присутствие микроорганизмов *Desulfovibrio desulfuricans*, более известных как сульфатвосстанавливающие бактерии (СВБ), характерно для нефтяных месторождений в средней и поздней стадиях разработки. Наличие СВБ при определенных условиях способствует интенсификации коррозионных процессов. Попадая с пластовой водой или водой поверхностных водоемов в продуктивные пласты и далее в ССН, бактерии восстанавливают свою активность, так как в трубопроводах и технологических емкостях существуют застойные зоны и участки с благоприятной

для их развития постоянной температурой 25–40 °С. Бактерии существуют как в планктонных (свободно плавающих), так и в адгезированных (прикрепленных к стенкам оборудования и образующих колонии) формах. Под слоем СБВ протекает реакция продуцирования сероводорода (биогенный сероводород) из сульфатов и сульфитов. Сероводород затем взаимодействует с металлом оборудования с образованием сульфида железа, в результате развивается локальная коррозия. Поэтому адгезированные формы СБВ являются более опасными в коррозионном отношении. Наиболее подвержены бактериальному заражению обсадные колонны скважин, концевые участки трубопроводов ССН, донная часть резервуаров, трубопроводы систем ППД. Коррозионные разрушения, вызванные СБВ, носят характер больших по площади неглубоких язв, зачастую почти правильной концентрической формы [2].

В 1965 г. Брэгман [5] разделяет скважины, поврежденные коррозией, на две группы: «кислые», содержащие в продукции сероводород, и «нейтральные», где коррозия обусловлена преимущественно кислородом воздуха. Углекислому газу, как коррозионному компоненту среды, он отводит не слишком значительную роль по сравнению с O_2 и H_2S . Сходное мнение высказывали и другие авторы: при равных концентрациях CO_2 и H_2S в продукции скважин влияние CO_2 на коррозию менее существенно, чем H_2S . Ситуация резко изменилась с началом разработки глубоко залегающих газоконденсатных месторождений с пластовой температурой 80–140 °С, давлением до 35 МПа и содержанием CO_2 в газе до 5 % при незначительных концентрациях H_2S . В России эксплуатация таких залежей была начата в 1965–1970 гг. в Краснодарском и Ставропольском краях. При обустройстве месторождений были применены напорные герметизированные системы сбора нефти и газа, исключавшие попадание в них значительных количеств кислорода воздуха. Углекислый газ таким образом стал главным коррозионным компонентом продукции скважин. Из-за высоких парциальных давлений CO_2 добываемый из скважин водный конденсат представлял собой концентрированный раствор угольной кислоты с рН 4,0–5,5. Накопление водного конденсата в муфтовых зазорах НКТ приводило к катастрофически быстрому их разрушению. Глубина проникновения локальной коррозии достигала 8 мм/год. Впервые углекислотная коррозия вышла в проблему, без решения которой было невозможно обеспечить нормальную эксплуатацию скважин и трубопроводов.

В 1978–1980 гг. отмечены первые факты интенсивной коррозии трубопроводов ССН Самотлорского и других нефтяных месторождений Западной Сибири. Длительное время считалось, что здесь коррозионные разрушения оборудования скважин и трубопроводов напорных герметизированных систем сбора нефти обусловлены присутствием в водной фазе продукции скважин небольших (0,1–4,0 мг/л) количеств сероводорода. Однако проведенные исследования показали, что сера, как правило, содержится в водной фазе в виде сульфатов и других восстановленных форм, обычные при сероводородной коррозии осадки сульфидов железа незначительны. Анализ продуктов коррозии, обнаруженных в местах раз-

герметизации трубопроводов, показал наличие сульфидов в количествах 0,02–2,00 % масс., а карбонатных соединений – 14–97 % масс.

В зависимости от содержания определенных химических веществ КС нефтяных промыслов классифицированы по степени их коррозивного воздействия («агрессивности»²⁴) на нефтепромысловое оборудование [6]. В табл. 3.1 приведена классификация КС нефтяных промыслов в соответствии с РД 39–0147103–362–86.

Таблица 3.1. Классификация нефтепромысловых сред по РД 39–0147103–362–86 (фрагменты)

Агрессивность среды	pH	СВБ, кл./мл	H ₂ S, мг/л	CO ₂ , мг/л	O ₂ , мг/л	Взвешенные частицы, мг/л
Неаэрированные воды подземных горизонтов						
Среднеагрессивные	6–8	Отсутствует	Отсутствует	Отсутствует	< 0,1	100
Сильноагрессивные сероводородные	< 7	Допустимо	> 1,0	Отсутствует	< 0,1	100
Сильноагрессивные углекислотные	< 7	Отсутствует	Отсутствует	> 20,0	< 0,1	100
Аэрированные промысловые сточные воды						
Слабоагрессивные	7	Отсутствует	< 1,0	Отсутствует	> 1,0	Отсутствует
Сильноагрессивные сероводородные	< 7	Допустимо	> 1,0	Отсутствует	> 1,0	Отсутствует
Сильноагрессивные углекислотные	< 7	Отсутствует	Отсутствует	> 20,0	> 1,0	Отсутствует
Неустойчивые водонефтяные эмульсии (для водной фазы)						
Слабоагрессивные	7	Отсутствует	Отсутствует	Отсутствует	0,1	0,05 %
Сильноагрессивные	7	Допустимо	> 1,0	5,0	> 0,1	> 0,05 %
Газоводонефтяные смеси (для водной фазы)						
Слабоагрессивные	7	Отсутствует	Отсутствует	Отсутствует	–	< 0,05 %
Сильноагрессивные	> 7	Допустимо	Следы	–	–	> 0,05 %
Сильноагрессивные	< 7	–	0,003–0,010 МПа ²⁵	–	> 0,1	–
Сильноагрессивные	< 7	–	> 0,01 МПа ²⁵	–	–	–
Сильноагрессивные	< 7	–	–	> 0,05 МПа ²⁵	–	–

По РД 39–0147103–362–86, агрессивность среды (вынужденно используем терминологию РД 39–0147103–362–86) определяется присутствием в ней растворенных газов (O₂, H₂S и CO₂), СВБ, взвешенных частиц (механических примесей) и значением pH. В зависимости от агрессивности среды РД 39–0147103–362–86 регламентирует мероприятия по снижению коррозии, например применение ингибиторов коррозии (пункт 5.21): применение ингибиторной защиты обязательно для систем нефтесбора при транспорте продукции скважин, относящейся к средне- и сильноагрессивным средам. РД 39–132–94 [7] устанавливает, что мероприя-

²⁴ Терминология РД 39–0147103–362–86.

²⁵ Парциальное давление.

тия по защите от коррозии должны планироваться и осуществляться при перекачке по трубопроводам: водонефтяных эмульсий ... в случае разделения эмульсии в трубопроводе на нефть и воду; ... пластовых и сточных вод, содержащих сероводород, двуокись углерода... (пункт 7.7.2.). Нефтепроводы, «в которых происходит расслоение транспортируемой жидкости на фазы (нефть, воду, газ)...», подлежат ингибиторной защите от внутренней коррозии (пункт 7.7.13.), при этом коррозионная активность транспортируемой среды определяется в соответствии с РД 39–0147103–362–86.

Углекислотная коррозия характерна для большинства месторождений России. К ним относятся, прежде всего, нефтяные и газовые месторождения Западно-Сибирского нефтегазоносного мегабассейна, являющегося одним из крупнейших в мире. Здесь H_2S в продукции скважин практически отсутствует, а концентрация CO_2 в нефти и попутном газе составляет в среднем 0,7–1,6 % (в отдельных случаях – 4–6 %). Подземные воды месторождений относятся к хлоридно-кальциевому, реже к гидрокарбонатно-натриевому типу (по классификации В.А. Сулина) и характеризуются низким содержанием сульфатов. Общая минерализация 15–30 г/л. В табл. 3.2 приведен химический состав водной фазы из трубопроводов ССН Самотлорского месторождения [8].

Таблица 3.2. Химический состав водной фазы из трубопроводов ССН Самотлорского месторождения за 1993 г. (усреднено по 24 пробам – по две пробы ежемесячно)

Трубо- про- вод	М, мг/л	Взвешен- ные части- цы, мг/л	pH	Содержание химических веществ, мг/л					
				Cl^-	Ca^{2+}	HCO_3^-	SO_4^-	CO_2	Сульфиды и H_2S
А	21004 ± 3891	54 ± 17	6,6 ± 0,4	12070 ± 2928	905 ± 113	184 ± 18	0,35 ± 0,12	80 ± 19	Н.у.о.
В	16029 ± 3166	49 ± 8	7,2 ± 0,2	9230 ± 2008	608 ± 90	192 ± 14	0,20 ± 0,20	37 ± 12	Н.у.о.
С	18966 ± 6527	53 ± 9	7,1 ± 0,3	10887 ± 4115	814 ± 180	189 ± 16	Н.у.о.	61 ± 13	Н.у.о.
Д	14995 ± 3149	289 ± 133	7,2 ± 0,5	8581 ± 1922	624 ± 143	213 ± 66	Н.у.о.	24 ± 6	Н.у.о.

Н.у.о. – ниже уровня определения.

Сероводород отсутствует в продукции добывающих скважин шельфовых месторождений о. Сахалин; химический состав подземных вод месторождений Лено-Вилуйского бассейна [9] дает основание предполагать, что коррозия здесь также будет углекислотной: тип вод хлоридно-кальциевый и гидрокарбонатно-натриевый с фоновым содержанием сульфатов, концентрация CO_2 в газе 0,3–0,8 %; углекислотная коррозия отмечена на газоконденсатных месторождениях Краснодарского и Ставропольского краев (см. выше) и др. Далее мы будем рассматривать углекислотную коррозию. В нефтегазодобывающей промышленности можно выделить два типа систем, где коррозия обусловлена присутствием углекислоты:

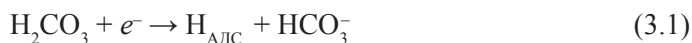
- с высокими парциальными давлениями CO_2 ;
- с низкими парциальными давлениями CO_2 .

В обоих случаях коррозия обусловлена наличием минерализованной водной фазы и растворенной в ней угольной кислоты.

3.2. МЕХАНИЗМЫ УГЛЕКИСЛОТНОЙ КОРРОЗИИ СТАЛИ

Процесс коррозии стали в безкислородной водной среде, содержащей растворенную угольную кислоту, является электрохимическим. Большинство исследователей считают, что механизм угольной коррозии стали существенно отличается от процессов коррозии в растворах сильных кислот: известно, что при одной и той же величине pH коррозия в угольной среде протекает более интенсивно, чем в эквимоллярных растворах сильных кислот. Существуют два различных объяснения этого явления. Первое: в растворах угольной кислоты, наряду с ионами H^+ и HCO_3^- , присутствуют недиссоциированные молекулы H_2CO_3 , играющие роль буфера, обеспечивающего пополнение ионов H^+ , расходуемых на деполяризацию. В то время как в растворах сильных кислот ионы водорода доставляются к корродирующей поверхности за счет диффузии, в угольной среде деполяризация осуществляется ионами H^+ , образующимися в приэлектродном слое при диссоциации H_2CO_3 . Полагая, что скорость диссоциации H_2CO_3 намного превышает скорость диффузии H^+ из объема раствора, делают вывод, что катодный процесс угольной коррозии не лимитируется диффузионными ограничениями. Второе объяснение состоит в том, что H_2CO_3 непосредственно участвует в катодном процессе.

Согласно первой точке зрения, угольная кислота не обладает каким-либо специфическим коррозионным действием, а стимулирует коррозию только через снижение pH (при увеличении P_{CO_2}) и компенсацию ионов H^+ , расходуемых на деполяризацию. Это не позволяет объяснить экспериментально наблюдаемые факты возрастания скорости угольной коррозии с ростом P_{CO_2} . Дело в том, что уже при $P_{\text{CO}_2} \sim 1$ МПа pH среды (со слабой и средней минерализацией) равен 3,3 и при дальнейшем увеличении P_{CO_2} не снижается (см. гл. 2), в то время как скорость коррозии продолжает возрастать вплоть до $P_{\text{CO}_2} \sim 5$ МПа. Поэтому наибольшее распространение получила та точка зрения, согласно которой прямое восстановление H_2CO_3 вносит основной вклад в деполяризацию (катодную стадию) коррозионного процесса при угольной коррозии. Классическим считается подход, развитый в работах Де-Варда и Миллиамса [10–12, 13]. Они предложили следующее уравнение деполяризации катодного процесса при угольной коррозии стали (замедленная стадия):



с дальнейшим удалением водорода путем рекомбинации или электрохимической десорбции (быстрые стадии). «Обычное» катодное выделение водорода также мо-

жет иметь место, но не является определяющим. Предполагая, что реакция (3.1) не осложняется транспортными ограничениями и протекает в кинетической области, Де-Вард и Миллиамс предложили следующую формулу для расчета скорости углекислотной коррозии, известную как уравнение Де-Варда–Миллиамса²⁶:

$$\lg V_k = 6,467 - \frac{1710}{273 + t} + 0,67 \lg P_{\text{CO}_2}, \quad (3.2)$$

где V_k – среднеповерхностная скорость потери массы металла в г/(м²·ч) в условном пересчете на глубину коррозии, мм/год, а P_{CO_2} должно быть выражено в МПа. Согласно формуле (3.2), которая не учитывает анодную стадию коррозионного процесса, углекислотная коррозия зависит только от P_{CO_2} и температуры. Области значений P_{CO_2} и t , где формула (3.2) дает результаты, коррелирующие с практическими данными о коррозии нефтепромыслового оборудования, определяются координатами $P_{\text{CO}_2} < 1$ МПа, $t < 140$ °С [13], однако нет принципиальных ограничений для использования уравнения Де-Варда–Миллиамса и при $P_{\text{CO}_2} > 1$ МПа. Следует отметить, что решающее влияние парциального давления углекислого газа и температуры на процессы углекислотной коррозии было установлено уже в первых работах, посвященных этой проблеме (1940-е гг., США).

Переход металла в раствор в виде ионов (анодное растворение) представляет собой сложный процесс, теория которого наиболее последовательно изложена в трудах Я.М. Колотыркина и его школы [14–16]. Согласно этой теории, электрохимическое растворение металлов протекает через ряд стадий, одна из которых может рассматриваться как химическая. Это адсорбционно-электрохимическое взаимодействие поверхностных атомов металла с одним или несколькими компонентами среды, приводящее к образованию поверхностных комплексов. Химическая стадия может влиять на скорость последующей электрохимической стадии, а значит, и на скорость процесса в целом. Компоненты среды (анионы) могут принимать непосредственное участие в анодной реакции даже в том случае, когда они не входят в состав конечного продукта окисления: анионы образуют промежуточные комплексы, которые затем распадаются. Именно таким предполагается механизм растворения железа: в замедленной электрохимической стадии участвуют комплексы с ионами OH^- , распадающиеся в последующих стадиях. Участие ионов OH^- в процессе анодного растворения железа объясняет тот факт, что скорость растворения значительно возрастает при переходе от кислого раствора к щелочному [16, 17]. Чаще всего предполагают, что анодный процесс углекислотной коррозии стали протекает с участием ионов OH^- [10–12, 13, 18], хотя некоторые исследователи не поддерживают эту точку зрения для специальных условий [19, 20]. В [8, 21] показано, что учет анодной реакции с участием гидроксид-ионов приводит к введению дополнительного, зависящего от pH, члена в формулу (3.2):

²⁶Мы даем редакцию уравнения Де-Варда–Миллиамса (по: [13]) в системе СИ; в оригинале P_{CO_2} выражено в барах: 1 бар = 0,1 МПа.

$$\lg V_k = 3,996 + \frac{1730}{273 + t} + 0,32\text{pH} + 0,365 \lg P_{\text{CO}_2}, \quad (3.3)$$

где по-прежнему V_k выражена в мм/год, а P_{CO_2} – в МПа. Уравнение (3.3) справедливо для следующих условий: $10 \leq t \leq 60$; $5,4 \leq \text{pH} \leq 7,6$; $0,001 \leq P_{\text{CO}_2} \leq 0,100$; $85 \leq \text{HCO}_3^- \leq 600$ мг/л. Это наиболее характерные значения t , pH , P_{CO_2} и HCO_3^- для большинства промысловых систем нефтяных месторождений Западно-Сибирского мегабассейна. Согласно [22], в тех случаях, когда в среде не выделяются осадки солей вследствие нарушения углекислотного равновесия, а pH раствора определяется этим равновесием (т.е. pH не изменяют искусственно введением кислоты или щелочи), скорость коррозии постоянна в широком интервале pH , несмотря на существенное изменение P_{CO_2} от $\sim 0,001$ до $\sim 0,1$ МПа. Этот факт, противоречащий формуле (3.2), легко объяснить на основе (3.3): уменьшение скорости коррозии при снижении P_{CO_2} (затруднение катодной стадии) компенсируется облегчением анодной стадии по мере увеличения pH . При этом, естественно, наблюдается некоторое понижение стационарного потенциала. Рисунок 3.1 иллюстрирует сказанное: прогноз по (3.3) значительно ближе к экспериментальным данным, чем расчет по уравнению Де-Варда–Миллиамса.

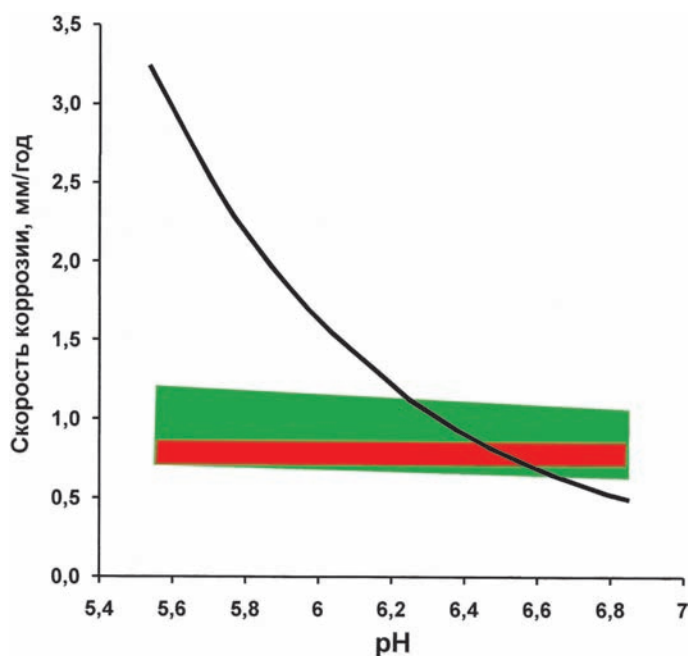


Рис. 3.1. Зависимость среднеповерхностной скорости потери массы углеродистой стали ($\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$) в условном пересчете на глубину коррозии (мм/год) в синтетической пластовой воде Самотлорского нефтяного месторождения от pH . Красный прямоугольник – экспериментальные данные [22]: хлоридный фон (г/л): NaCl – 17,00; CaCl_2 – 0,14; MgCl_2 – 0,20; HCO_3^- – 90 и 450 мг/л; P_{CO_2} от $\sim 0,001$ МПа до $\sim 0,1$ МПа; $t = 50$ °С; зеленый прямоугольник – расчет по формуле (3.3) для тех же условий; кривая – расчет по уравнению Де-Варда–Миллиамса

Вышеизложенное справедливо, если углекислотная среда не выделяет осадков минеральных солей. Однако во многих реальных нефтепромысловых системах с углекислотой процесс коррозии осложнен отложением солей на корродирующую поверхность. Водная фаза продукции скважин выделяет соли вследствие действия следующих факторов или их комбинации (см. гл. 2):

- уменьшение общего давления в системе;
- изменение температуры (например, вероятность осаждения карбонатов кальция и железа возрастает с повышением температуры);
- изменение химического состава воды, что может наблюдаться как при смешивании вод различного состава, так и в результате коррозии, когда вода обогащается ионами железа.

Принято считать, что карбонат кальция является защитным осадком. Это справедливо для относительно пресных вод, содержащих кислород. Осадок CaCO_3 в этом случае плотный, хорошо сцеплен с металлом (особенно если осадкообразование вызвано повышением температуры) и при своем образовании блокирует дальнейшее развитие коррозии, разделяя среду и металл. Такой механизм может реализовываться и в бескислородных нефтепромысловых системах. Однако здесь осадок CaCO_3 не столь плотен и однороден, намного легче удаляется с поверхности металла, а места его отслаивания становятся активными анодами, где глубина проникновения коррозии может достигать 5–8 мм/год. Локальное удаление слоя осадка CaCO_3 может происходить как в результате действия механических факторов (абразивное действие взвешенных частиц, гидравлические удары, вибрации, вызванные прохождением газовых пробок, и др.), так и в результате механохимического растворения осадка в местах напряженного состояния трубопроводов или НКТ. Напряженное состояние вызывает ускоренное в 3–7 раз растворение карбоната кальция в зависимости от величин и характера изменения напряженного состояния [23].

Карбонат железа также традиционно относят к осадкам защитного типа [13, 24, 25, 26–29]. Тем не менее ряд исследователей отмечают, что осаждение FeCO_3 не обязательно приводит к формированию защитного слоя на поверхности металла. В работах западных авторов [13, 24, 26–29] общим является утверждение, что защитный слой карбоната железа может образовываться лишь при температуре выше 60 °С. Обосновывают это тем, что скорость углекислотной коррозии с повышением температуры проходит максимум при 70–80 °С, а снижение коррозии при более высокой температуре (> 100 °С) связывают с формированием защитного сидеритового слоя. Икеда с соавт. [26] в лабораторных экспериментах установили, что в интервале температуры 60–100 °С слой сидерита не является защитным. При дальнейшем повышении температуры FeCO_3 претерпевает морфологические изменения, уплотняется и приобретает защитные функции. В [24] отмечено, что в ряде газовых скважин одного из месторождений штата Техас (США) наибольшее количество коррозивных повреждений НКТ наблюдали на глубинах, где температура составляет 60–98 °С. Анализ минеральных отложений с внутренней поверх-

ности НКТ из этих скважин показал, что они состоят главным образом из FeCO_3 . На этом основании авторы [24] делают вывод, что их данные подтверждают результаты лабораторных экспериментов [26]. В других публикациях, в основном российских авторов [22, 25, 30–33], отмечают, что в углекислотной среде защитный слой сидерита может образовываться и при температуре 20–50 °С. Решающую роль здесь играет соотношение между t , P_{CO_2} и химическим составом воды, определяющее, в частности, pH раствора и возможность образования сидерита (или коррозита). Так, в [20] в лабораторных условиях при $P_{\text{CO}_2} = 1$ бар и 50 °С в хлоридных растворах (1 % NaCl) на поверхности трубной стали получены минеральные отложения, состоящие из матрицы нерастворившегося цементита стали, заполненной сидеритом (что близко к нашему термину «коррозит»). Из диаграммы существования FeCO_3 (рис. 2.9) следует, что при $P_{\text{CO}_2} = 60$ кПа, $\text{HCO}_3^- = 750$ мг/л и концентрации $\text{Fe}^{2+} = 10$ мг/л образование сидерита возможно уже при 20 °С и, как показывают лабораторные эксперименты [25], FeCO_3 обладает защитными свойствами. Одно из возможных объяснений, почему в [24] наблюдали интенсивную коррозию, – отложение на поверхности НКТ не сидерита, а коррозита, не обладающего защитными свойствами (напротив, стимулирующего коррозию в определенном интервале pH!), но часто ошибочно идентифицируемого как сидерит. Другое объяснение – локальное отслаивание сидерита, как описано выше для CaCO_3 . Возможно также неравномерное образование FeCO_3 по поверхности НКТ в газовых скважинах в результате переменного смачивания поверхности металла водной фазой продукции скважин. При относительно небольшом содержании воды в продукции и высокой скорости движения газожидкостной смеси контакт водной фазы с поверхностью металла (выделение свободной воды) наблюдается не на всей площади НКТ, а лишь на отдельных участках. Тогда даже при небольшом изменении режима работы скважины участки НКТ, на которых первоначально происходило выделение воды, в следующий момент времени могут контактировать только с газом. Понятно, что при таком смачивании нельзя ожидать образования сплошного защитного слоя сидерита. Наконец, в водной фазе продукции скважин месторождения, рассматриваемого в [24], содержится значительное количество Ca^{2+} (до 18,0 г/л), а кальций отрицательно влияет на защитные свойства FeCO_3 (совместное осаждение коррозита и CaCO_3 также приводит к усилению коррозии [34]).

Углекислотная коррозия углеродистой стали при невысоких (0,01–0,2 МПа) парциальных давлениях CO_2 исследована в [22, 35] для следующих условий: минерализация водной фазы до 40 г/л, pH 5,5–8,7; возможность образования осадков, в том числе коррозита и CaCO_3 , на корродирующей поверхности. При осаждении коррозита процесс коррозии протекает следующим образом. При погружении металла в раствор электролита начинается обычная (без осадкообразования) углекислотная коррозия, механизм которой описан выше. Скорость коррозии углеродистой стали в этом случае постоянна, не зависит напрямую от концентрации HCO_3^- в растворе и определяется значением P_{CO_2} , температурой и pH (форму-

ла (3.3)). В результате коррозии приэлектродный слой обогащается ионами Fe^{2+} , благодаря чему достигаются условия осаждения коррозита, образование которого происходит в приэлектродном слое или, согласно [25, 30], в результате электрохимических реакций на поверхности стали. Входящие в состав коррозита сидерит и изоморфная его структуре фаза образуются одновременно, и от их количественного соотношения зависят защитные или стимулирующие свойства осадка: чистый сидерит обладает защитными свойствами, а повышение содержания в коррозите третьей фазы приводит к тому, что он становится рыхлым, легко проницаемым, повышает электрохимическую гетерогенность стали и стимулирует ее коррозию [25, 36]. С повышением в растворе концентрации HCO_3^- облегчается образование как сидерита (из-за повышения концентрации CO_3^{2-} при диссоциации HCO_3^-), так и второй фазы, образующейся через промежуточные комплексы Fe^{2+} с HCO_3^- [25, 30]. Поэтому часто наблюдается линейная корреляция между концентрацией HCO_3^- и скоростью коррозии [31, 37]. С другой стороны, с ростом pH, при постоянной концентрации HCO_3^- для образования FeCO_3 необходимы более низкие концентрации Fe^{2+} в приэлектродном слое, что следует из расчета индекса насыщения воды карбонатом железа $\text{SI}_{\text{FeCO}_3}$ (см. гл. 2). Следовательно, повышение pH при прочих равных условиях способствует обогащению коррозита сидеритом, что приводит к торможению коррозии. Понижение pH снижает интенсивность осадкообразования за счет повышения растворимости FeCO_3 и коррозита, и при достаточно высоких P_{CO_2} или низких pH осадкообразование не наблюдается. Таким образом, кривые «pH–скорость коррозии» имеют максимум. Наличие этого максимума, связанного с соотношением фаз в образующемся осадке, является одним из характерных признаков углекислотной коррозии при осаждении коррозита. Другая характерная особенность углекислотной коррозии, которую также можно объяснить различным соотношением в коррозите сидерита и изоморфной ему фазы, – большой разброс скоростей коррозии при неизменных внешних условиях (температура, P_{CO_2} , pH, химический состав водной фазы). Постоянная скорость коррозии металла еще не означает, что все его участки в каждый момент времени корродируют с близкими скоростями. Напротив, вероятность превышения средней скорости коррозии на каком-либо участке металла весьма высока [32, 36]. Следовательно, неравномерной по поверхности металла будет и концентрация Fe^{2+} в приэлектродном слое, от которой при прочих равных условиях зависит соотношение FeCO_3 и третьей фазы в образующемся коррозите. Гидродинамика и вероятное местное подщелачивание приэлектродного слоя вносят еще большую неопределенность в процесс осадкообразования как на отдельном участке, так и на всей корродирующей поверхности. Поэтому при углекислотной коррозии стали в условиях осаждения коррозита при неизменных внешних условиях, но в различных независимых экспериментах нельзя получить одинаковые значения скорости коррозии. Можно говорить лишь о наиболее вероятном ее значении при заданных внешних условиях.

При определенных сочетаниях t , P_{CO_2} и химического состава водной фазы возможно осаждение не только коррозита, но и карбоната кальция. При этом, в от-

личие от процессов электрохимической коррозии с кислородной деполяризацией, где в углекислотных водных средах может образовываться осадок карбоната кальция, обладающий высокой адгезией к металлу и защитными свойствами, углекислотная коррозия углеродистой стали в деаэрированных водах стимулируется совместным осаждением на корродирующую поверхность коррозита и карбоната кальция [32, 34].

3.3. ПРОГНОЗИРОВАНИЕ УГЛЕКИСЛОТНОЙ КОРРОЗИИ

В России одними из первых работ по проблеме углекислотной коррозии были публикации ВНИИГАЗ и его филиалов (1970-е гг.) по газоконденсатным скважинам и трубопроводам, транспортирующим газовый конденсат. Была предложена классификация газоконденсатных систем по их коррозивности в зависимости от температуры и P_{CO_2} . К малокоррозивным отнесены среды с $P_{\text{CO}_2} < 0,02$ МПа, к высокоррозивным – с $P_{\text{CO}_2} > 0,2$ МПа [38]. Аналогичные работы были выполнены и в других странах. Так, по рекомендациям Американского института нефти, системы с $P_{\text{CO}_2} < \sim 0,05$ МПа считаются коррозивно неопасными, при P_{CO_2} от $\sim 0,05$ до $\sim 0,2$ МПа возможны средние, а при $P_{\text{CO}_2} > \sim 0,2$ МПа высокие скорости коррозии [39].

В последующем для прогнозирования скорости углекислотной коррозии было предложено уравнение Де-Варда–Миллиамса (3.2), первоначально также выведенное для систем с влажным газом. Ограничения в использовании уравнения Де-Варда–Миллиамса вызваны прежде всего тем, что оно не учитывает решающего влияния химического состава водной фазы на процессы растворения CO_2 и образования карбонатов и карбонатных соединений, а значит и на скорость углекислотной коррозии стали. Несколько лучшие результаты можно получить, используя формулу (3.3) вместо (3.2). Хотя в [13] и сделана попытка ввести в формулу (3.2) поправочные коэффициенты, учитывающие pH водной фазы, защитный осадок карбоната железа, скорость движения среды, общее давление в системе, наличие нефти и ингибиторов коррозии, применение (3.2), так же как и (3.3), для прогнозирования коррозии может быть оправдано лишь для предварительных оценок. Так, согласно (3.2), возможные скорости среднеповерхностных потерь массы в трубопроводах ССН месторождений Нижневартовского района 0,2–1,6 мм/год, что в целом согласуется с опытными данными. Однако для конкретных трубопроводов результаты, получаемые по уравнению Де-Варда–Миллиамса, часто расходятся с данными эксперимента в натурных условиях: во многих трубопроводах ССН значения как P_{CO_2} , так и t близки (чему, согласно (3.2), должны соответствовать близкие скорости коррозии), а действительно наблюдаемые скорости потери массы металла различаются в них в 2–5 раз (табл. 3.3). Наиболее приближенный к реальности прогноз формулы (3.2) и (3.3) дают для скважин и трубопроводов с высокими парциальными давлениями CO_2 , когда осадкообразование отсутствует или маловероятно.

**Таблица 3.3. Скорости коррозии трубопроводов Самотлорского
нефтяного месторождения, мм/год**

Трубопровод	Прогноз	Измеренная	
	По Де-Варду–Миллиамсу*	По усредненной потере массы*	Локальная, по времени появления первой язвы
1989–1990 гг.			
A	0,14	0,2–0,3	0,93
B	0,28	0,1–0,4	–
C	0,18	0,2–0,4	1,42
D	0,22	0,1–0,4	0,58
1992 г.			
E	0,26	1,80–3,12	–
F	0,32	1,35	3,17
G	0,29	2,81	–
H	0,31	2,96	2,81–4,35
1993 г.			
E	0,27	0,66	–
F	0,34	1,10–2,72	5,12–6,63
G	0,28	2,97	–
H	0,33	2,09–2,16	–

* Среднеповерхностная скорость потери массы металла в условном пересчете на глубину коррозии.

В [8, 32] авторами предложена методика прогнозирования скорости углекислотной коррозии стали в условиях образования коррозита. При минерализации водной фазы $15\text{--}45$ г/л, $20 \leq t \leq 55$ и $0,001 \leq P_{\text{CO}_2} \leq 0,200$ (МПа):

$70 \leq \text{HCO}_3^- \leq 160$ (мг/л), $5,4 \leq \text{pH} \leq 8,6$:

$$V_{\text{KB}} = 0,0363\text{pH}^3 - 0,8164\text{pH}^2 + 5,9125\text{pH} - 13,383, \quad (3.4a)$$

$$V_{\text{KMax}} = 0,0623\text{pH}^3 - 1,3686\text{pH}^2 + 9,6876\text{pH} - 21,514; \quad (3.4б)$$

$350 \leq \text{HCO}_3^- \leq 620$ (мг/л), $5,9 \leq \text{pH} \leq 8,6$:

$$V_{\text{KB}} = -0,1533\text{pH}^4 + 4,5632\text{pH}^3 - 50,621\text{pH}^2 + 247,83\text{pH} - 451,1, \quad (3.5a)$$

$$V_{\text{KMax}} = -0,1986\text{pH}^4 + 5,9495\text{pH}^3 - 66,385\text{pH}^2 + 326,7\text{pH} - 597,27, \quad (3.5б)$$

где V_{KB} и V_{KMax} – наиболее вероятная и максимальная скорости углекислотной коррозии стали, г/(м²·ч) соответственно. Таким образом, для определения скорости потерь массы металла при углекислотной коррозии в указанных условиях достаточно измерить концентрацию HCO_3^- в водной фазе и ее pH. Следует иметь в виду, что значения pH проб воды, полученные в лаборатории, нельзя использовать для определения скорости коррозии по формулам (3.4а, б) и (3.5а, б), так как из-за разгазирования пробы (выделения CO_2) при ее транспортировке pH, измеренный в лабораторных условиях, на 0,3–0,8 выше истинного значения (под истинным значением понимается pH водной фазы, определяемый физико-химическим равнове-

сией системы газ–нефть–вода). Величина изменения pH при разгазировании пробы зависит от общего давления, P_{CO_2} , температуры, химического состава водной фазы и времени, прошедшего с момента отбора. Поэтому pH необходимо измерять в полевых условиях немедленно после отбора пробы желательнее при температуре окружающего воздуха на 10–15 °C ниже той, которую водная фаза имела в системе.

Если, наряду с коррозитом, образуется также и карбонат кальция, то такой сложный осадок стимулирует углекислотную коррозию стали сильнее, чем коррозит. Для этих условий методом математического планирования эксперимента получено линейное уравнение, связывающее скорость коррозии стали и концентрацию ионов Ca^{2+} [34]:

$$V_k = 1,256 + 0,24((\text{Ca}^{2+}) - 1,025), \quad (3.6)$$

где (Ca^{2+}) – концентрация ионов Ca^{2+} в водной фазе, г/л. Формула (3.6) справедлива для (Ca^{2+}) от 0,05 до 2,00 г/л, ее следует использовать вместо (3.4а, б) и (3.5а, б) в тех случаях, когда в трубопроводах происходит осаждение CaCO_3 (расчет возможности осаждения см. в гл. 2) при следующих условиях: $70 \leq \text{HCO}_3^- \leq 160$ (мг/л), $5,6 \leq \text{pH} \leq 6,8$, $350 \leq \text{HCO}_3^- \leq 620$ (мг/л), $6,0 \leq \text{pH} \leq 6,9$; минерализации воды 15–45 г/л, $20 \leq t \leq 55$, $0,001 \leq P_{\text{CO}_2} \leq 0,200$ (МПа).

При наличии углеводородной фазы интенсивность углекислотной коррозии в условиях осадкообразования возрастает в 1,5–2,5 раза [34]. Углеводородная фаза (нефть) всегда присутствует в добывающих скважинах и трубопроводах ССН, поэтому значения прогнозных скоростей потерь массы, полученные по (3.6) или (3.4а,б), (3.5а,б), следует увеличить в среднем в 2 раза (при «наихудшем» прогнозе – в 2,5 раза).

Наиболее полную информацию о склонности металла к неравномерной и локальной коррозии в данной среде можно получить, зная вид функции распределения удельных потерь массы по поверхности металла. Теоретически получить такую функцию распределения несложно. Достаточно поместить образец металла в КС и после экспозиции измерить скорости коррозии на каждом участке металла. Далее построить гистограмму «скорость коррозии–относительная частота появления скорости коррозии». При большом числе участков гистограмма будет отражать функцию распределения. Практическое осуществление описанной процедуры связано с рядом вопросов. Главные из них: как измерить скорость коррозии отдельно на каждом участке металла, какой величины выбрать участок металла для построения представительной гистограммы. В [8, 32] предложен подход к решению этой задачи для углекислотной коррозии углеродистой стали. На примере трубопроводов ССН Самотлорского нефтяного месторождения показано, что с относительной частотой ~0,1 за время менее 30 сут происходит локальное увеличение скорости коррозии до значений, в 2–4 раза превышающих среднеповерхностную скорость потери массы металла. Следовательно, при длительных сроках эксплуатации оборудования коррозия локализуется и сосредотачивается на ограниченной площади, где в 2–4 раза превышает среднеповерхностную скорость потери массы металла, определяемую по формулам (3.2)–(3.6). В качестве при-

мера можно привести трубопроводы ССН, эксплуатируемые в условиях углекислотной коррозии: общее утонение стенок трубопроводов, эксплуатируемых 6–10 лет, невелико, а с каждым последующим годом увеличивается число сквозных язв и свищей.

3.4. ВЛИЯНИЕ ГИДРОДИНАМИКИ ГАЗОЖИДКОСТНОГО ПОТОКА НА КОРРОЗИЮ

Приведенные выше методики прогнозирования углекислотной коррозии (формулы (3.2)–(3.6)), так же как и оценка скорости локальной коррозии, не учитывают влияния гидродинамики газожидкостного потока на коррозионный процесс. Получаемые с их помощью прогнозные скорости коррозии отвечают действительности (с оговоренными ограничениями!) только в том случае, если металл находится в постоянном контакте с водной фазой, а скорость движения воды мала. Очевидно, что это условие не всегда выполняется для скважин и трубопроводов. Режим течения газожидкостной смеси существенно влияет на скорость углекислотной коррозии, что подтверждено многочисленными исследованиями [40–47]. Основные структуры газожидкостных потоков, которые могут существовать в горизонтальных трубопроводах, приведены на рис. 3.2. Формирование определенной структуры течения в горизонтальном трубопроводе зависит от истинной концентрации жидкой и газовой фаз (под истинной концентрацией понимают долю сечения трубы занятой жидкой или газовой фазой). В общем случае по длине горизонтального трубопровода, в зависимости от рельефа местности, могут наблюдаться различные структуры потоков на различных участках трубопровода. Существуют различные модели, предсказывающие переход одного режима течения в другой (см., например, [46]), однако ни одна из них не позволяет получить универсальных обобщенных соотношений. Поэтому наиболее надежными являются эмпирические зависимости, а также экспериментальные данные, полученные на реальных трубопроводах. С точки зрения влияния режимов течения на коррозию целесообразно, как предложено в [40], разделить структуры потока на расслоенное (с гладкой и волновой границами раздела) и волновое течения (рис. 3.2а–в), пробковое течение, объединяющее все виды потоков с чередованием газовой и жидкой фаз (рис. 3.2г–е), кольцевое (рис. 3.2ж) и дисперсионное течения (рис. 3.2з).

Расслоенное (с гладкой и волновой границами раздела) и волновое течения: газ движется над жидкостью с четко выраженной границей раздела, что при малых скоростях движения потока приводит к разделению жидкой фазы на водную и углеводородную. Вода, обладающая большей плотностью, движется в нижней части трубопровода, инициируя коррозию. Расслоенное течение приводит к образованию подвижных и неподвижных водных скоплений (так называемых застойных зон) на пониженных участках трассы трубопровода, на участках, предше-

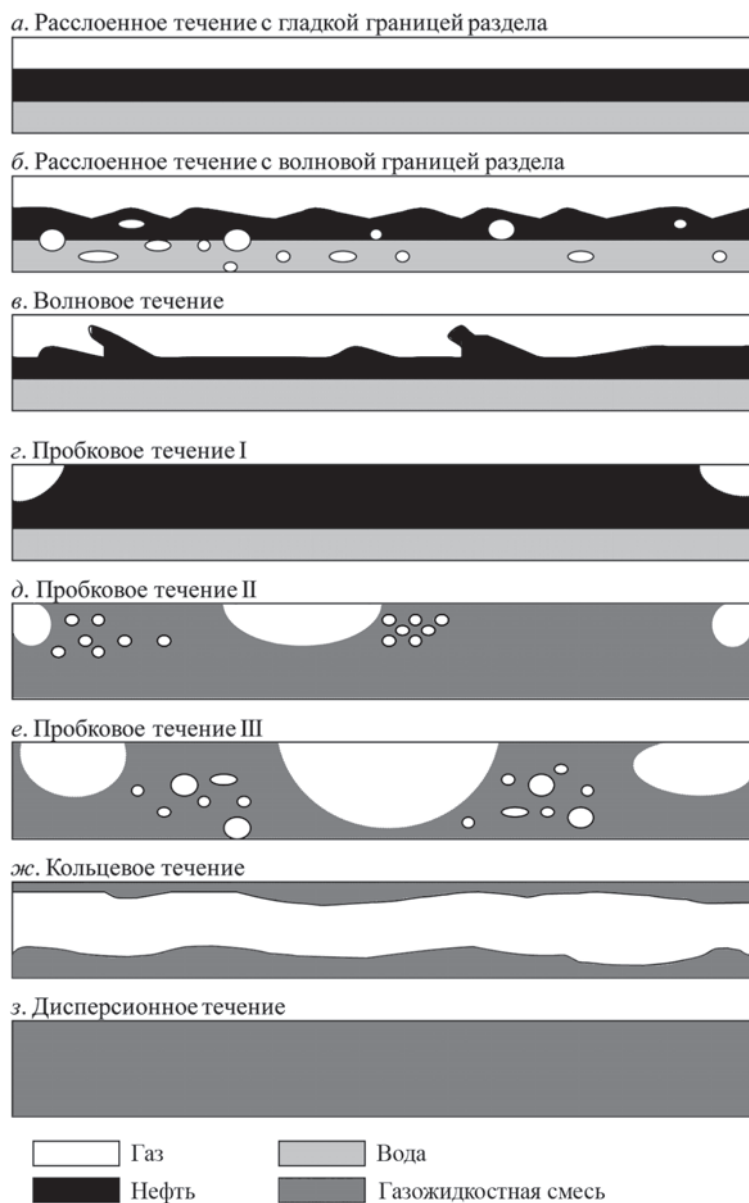


Рис. 3.2. Структуры газожидкостных потоков в горизонтальных трубопроводах

ствующих восходящим, перед устройствами типа компенсаторов, при переходах через водные преграды, в местах установки запорной арматуры, при изменении диаметра трубы и даже на сварных стыках. При расслоенном течении с отделением воды в отдельную фазу прогноз по формулам (3.2)–(3.6) наиболее точен и возможна как общая, так и локальная коррозии. Если отделения воды в отдельную

фазу не происходит, этими формулами пользоваться нельзя: коррозия в этом случае незначительна и не превышает $0,1 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ [33, 48].

Пробковое течение возникает тогда, когда волны жидкости увлекаются более быстро движущимся газом и формируются пробки газа в жидкости. Газовые пробки движутся по трубопроводам со скоростями, намного превышающими средние скорости течения жидкости. При прохождении газовой пробки стенки трубопровода контактируют с жидкой фазой, так как ядро пробки содержит капли жидкости. Периодичность прохождения газовых пробок в горизонтальных трубопроводах от 1–2 в час до 10–20 в минуту, однако при наличии уклона даже $0,5^\circ$ частота пробок может превышать 60 в минуту. При обводненности перекачиваемой смеси свыше 60 % объемн. металл трубы контактирует преимущественно с водной фазой. При пробковом течении невозможен прогноз по формулам (3.2)–(3.6), скорость коррозии возрастает с увеличением парциального давления CO_2 и температуры (если не образуются защитные карбонатные осадки) и при прочих равных условиях растет, в определенных условиях линейно, с увеличением числа прохождения пробок [44]. Отметим, что пробковое течение является доминантным для многих трубопроводов ССН и влиянию его на скорость углекислотной коррозии уделяется пристальное внимание [42–47].

Кольцевое течение: жидкость образует пленку вблизи стенки трубы, а газ с большей скоростью движется в центре трубы. Если объемное содержание воды в жидкости меньше 40–50 %, режим кольцевого течения, как правило, является благоприятным с точки зрения коррозии: стенки трубопровода контактируют с эмульсией типа «вода в нефти», что существенно замедляет коррозию. При большем содержании воды возможна относительно равномерная коррозия по всему сечению трубопровода, причем скорость ее можно прогнозировать по формулам (3.2)–(3.6).

Дисперсионное течение: вся или почти вся жидкость диспергирована в газе, и газожидкостная смесь движется в форме гомогенного потока по всему сечению трубопровода, приводит к ударам капель жидкости о поверхность металла трубы и возникновению эрозии. Если этого не происходит, то дисперсионное течение по своему влиянию на коррозию близко к кольцевому.

К настоящему времени опубликовано много методик прогнозирования углекислотной коррозии стали в скважинах и трубопроводах, каждая из которых позволяет с большей или меньшей точностью предсказывать скорости коррозивного разрушения оборудования для условий, на базе которых она получена. Однако ни одна из предложенных методик не является универсальной. Это связано с разнообразием механизмов углекислотной коррозии в зависимости от химического состава среды и внешних условий. Различные механизмы коррозии дают широкий спектр форм коррозивных повреждений – от относительно равномерной коррозии до питтинговой и локальной с глубиной проникновения 2–6 мм/год и до особого вида локальных коррозивных повреждений НКТ в скважинах – так называемая мейза-коррозия (см. ниже) – с глубиной проникновения до 40 мм/год.

Сформулируем основной вопрос, на который должна ответить любая методика прогнозирования углекислотной (и вообще любой) коррозии: *возможны ли в данной технологической системе коррозионные повреждения, которые за короткий, по сравнению с технологическим циклом, срок приведут к выходу оборудования из строя и существенному нарушению технологического процесса?* **Обобщая более чем 50-летний опыт изучения углекислотной коррозии, мы получим простой и ясный ответ: да, в любой нефте- и газопромысловой системе, где присутствует минерализованная водная фаза, а парциальное давление CO_2 превышает 0,001–0,005 МПа, возможны серьезные коррозионные повреждения за короткое время. Поэтому в любой такой системе следует реализовывать комплекс мероприятий, позволяющих контролировать и экономически оправданно предотвращать коррозию.**

3.5. УГЛЕКИСЛОТНАЯ КОРРОЗИЯ ПОДЗЕМНОГО ОБОРУДОВАНИЯ ДОБЫВАЮЩИХ СКВАЖИН

Для скважин характерны более высокие, чем для трубопроводов ССН, парциальные давления CO_2 и градиент P_{CO_2} от забоя к устью скважины. Основной вид коррозионных повреждений скважинного оборудования – локальная коррозия внутренней поверхности НКТ и коррозия внешней поверхности корпусов УЭЦН. Результатом в обоих случаях являются дорогостоящие преждевременные подземные ремонты скважин и необходимость замены оборудования, вышедшего из строя в результате коррозии.

Коррозия НКТ и УЭЦН в 90 % случаев наблюдается там, где обводненность продукции скважин превышает 40 % объемн., а добыча жидкости – 40 м³/сут. Тем не менее углекислотная коррозия со значительными скоростями может наблюдаться даже в тех скважинах, где содержание воды в продукции составляет около 1 % объемн. [49]. В общем случае коррозию НКТ обнаруживают на любой глубине, однако на многих месторождениях [24, 49], в том числе на нефтяных месторождениях Западной Сибири [50], основные проблемы, как правило, возникают на глубине более 400–600 м.

Все многообразие локальных коррозионных повреждений НКТ и УЭЦН мы для систематизации разобьем на два крайних типа. Первый тип – язвенная коррозия с хорошо выраженными склонами язв и свищей (рис. 3.3). Глубина проникновения 1–5 мм/год. Второй тип – так называемая мейза-коррозия (от английского mesa – «плато, плоскогорье») – характеризуется значительными по площади областями локальных коррозионных повреждений, которые перемежаются площадями металла, не затронутыми коррозией (рис. 3.4). Глубина проникновения до 45 мм/год. Все остальные типы локальных коррозионных повреждений лежат между этими крайними случаями (рис. 3.5).



Рис. 3.3. Язвенная коррозия НКТ. Глубина проникновения ~2,4 мм/год (г. Нижневартовск, 2000 г.)



Рис. 3.4. Мейза-коррозия НКТ. Глубина проникновения ~11 мм/год (Нижневартовский район, 1998 г.)



Рис. 3.5. Язвенная коррозия (в различной стадии развития) и мейза-коррозия НКТ. Глубина проникновения 5–9 мм/год. Нижневартовский район, 1994 г.

По-видимому, началом интенсивных исследований и обсуждения мейза-коррозии следует считать 1987 г., когда на ежегодной конференции NACE был представлен доклад по этому вопросу [27]. В дальнейшем, вплоть до настоящего времени, работы по изучению и исследованиям мейза-коррозии появляются ежегодно. Установлено [27, 50–58], что развитие мейза-коррозии, непременным условием которой является наличие в системе углекислоты, зависит от следующих факторов (по степени важности):

- химический состав и морфология минеральных осадков, образующихся на поверхности металла в результате коррозии;
- скорость газожидкостного потока;
- химический состав водной фазы;
- химический состав металла и его термообработка.

Механизм возникновения мейза-коррозии достаточно очевиден: благодаря наличию углекислоты на поверхности корродирующего металла образуются карбонатные минеральные отложения, которые частично удаляются потоком. Участки металла с отслоившимся осадком становятся анодами, а катодная стадия протекает в основном на сохранившихся отложениях. Осадки, естественно, должны быть проводящими, что обеспечивается благодаря наличию в них пор, трещин и других неоднородностей, заполненных минерализованной водой [57, 58]. Таким образом, на поверхности металла образуются активные коррозионные макропары,

приводящие к растворению анодов с экстремально высокими скоростями. Следовательно, обязательными условиями мейза-коррозии являются:

- образование отложений на корродирующей поверхности;
- локальное удаление отложений.

Углекислотная среда и разнообразный химический состав водной фазы различных месторождений дают большое разнообразие как самих осадков, так и механизмов их образования (см. гл. 2). Однако в большинстве работ речь идет о карбонате железа, причем морфология (а часто и химический состав) таких отложений зависят также от химического состава металла и термообработки труб [55, 58]. Толщина осадков от 5–50 мкм до 1–2 мм. Локальное удаление отложений может быть связано с различными факторами – вибрации, напряженное состояние, ускоренное механохимическое растворение и др., но первое (и наиболее важное!), о чем может идти речь в газо- и нефтепромысловых системах – высокие скорости движения газожидкостных потоков. Поэтому мейза-коррозию обнаруживают чаще всего в скважинах (НКТ, корпуса УЭЦН) и довольно редко в трубопроводах ССН. Какой именно должна быть скорость потока для обеспечения локальных удалений отложений, зависит от типа и химического состава осадков, их морфологии, прочности сцепления с поверхностью металла, механических свойств осадков, структуры потока [58]. Следовательно, в каждом конкретном случае скорость потока, приводящая к возникновению мейза-коррозии, будет различной, и поэтому в работах по мейза-коррозии не приводят корреляций скорость потока – скорость коррозии. Можно лишь констатировать, что в большинстве описанных в литературе случаев мейза-коррозию наблюдали в скважинах со скоростями движения газожидкостного потока от 2–3 до 5–8 м/с в НКТ внутренним диаметром 6–10 см.

Один из механизмов развития мейза-коррозии предложен в [50]. Исследования химического состава осадков с внутренней поверхности НКТ, эксплуатировавшихся в добывающих скважинах Ван-Еганского нефтяного месторождения и поврежденных мейза-коррозией, показали, что здесь присутствуют осадки двух видов: с преобладанием карбоната кальция (до 90 % масс.) и с преобладанием карбоната железа (до 94 % масс.). При этом наблюдается закономерность в распределении осадков по поверхности металла. Осадок, обогащенный карбонатом кальция, обнаружили на неповрежденных коррозией участках, а карбонатом железа – на дне и склонах язв. Мейза-коррозия развивается в несколько этапов (рис. 3.6). На первой стадии карбонат кальция осаждается на участках поверхности металла, превращая их в катодные зоны. Там, где карбонат кальция отслаивается из-за турбулентности потока, механических деформаций и др., возникают анодные зоны, которые начинают интенсивно корродировать с образованием язв. В результате интенсивной коррозии пристеночный водный слой внутри язв обогащается ионами Fe^{2+} , благодаря чему достигаются условия образования FeCO_3 , который осаждается на склонах и дне язв, блокируя коррозию. Участки язв, где

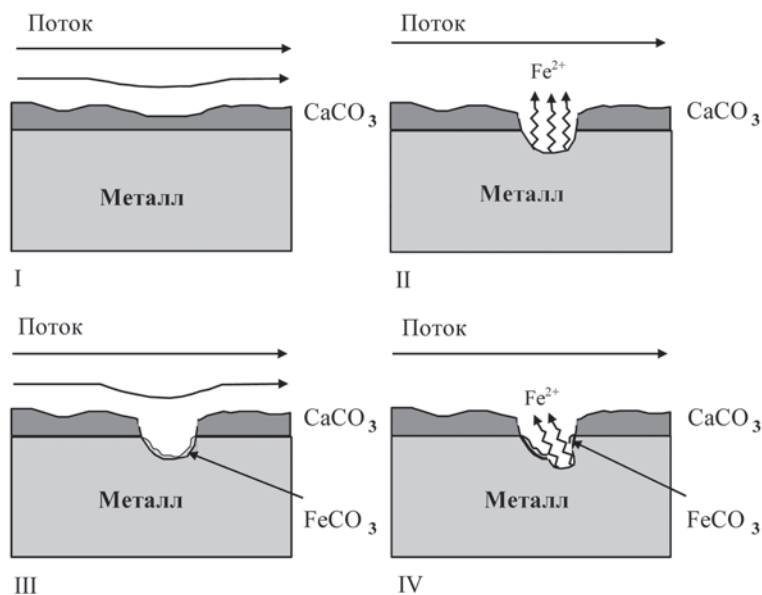


Рис. 3.6. Механизм мейза-коррозии

карбонат железа отслоился, вновь превращаются в активные аноды, и на их месте возникают «язвы в язве» (см. рис. 3.4).

Близкий к изложенному механизм описан Кролетом с соавт. в [37], где обнаружено образование глубоких питтингов в нижних частях обсадных колонн газоконденсатных скважин. Пластовая вода, скапливавшаяся в нижних частях обсадных колонн, вызывала интенсивную локальную коррозию с образованием макропар катод–анод, причем на катоде продукты коррозии были обогащены карбонатом кальция, а на аноде образовывалось вещество, обогащенное FeCO_3 .

3.6. ВЛИЯНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ СТАЛИ НА КОРРОЗИЮ

Шмит с соавт. [58] исследовали морфологию осадка карбоната железа, образовывавшегося в углекислотной среде на углеродистых сталях, имевших одинаковый химический состав, но различную микроструктуру. Осадок карбоната железа, образующийся на стали феррито-перлитной структуры (API J55) в среднем на 10 мкм толще, чем осадок, образующийся на мартенситной (или бейнитной) стали (API C75) в тех же условиях (водный раствор NaCl 10 г/л, $P_{\text{CO}_2} = 0,5$ МПа, скорость движения среды 2–4 м/с, $t = 50$ и 80 °С, время выдержки 96 ч). FeCO_3 , образующийся на стали API J55, имеет больше трещин, пор и неоднородностей по сравнению с карбонатом железа, осаждающимся на стали API C75. Расположение трещин и пор также зависит от типа микроструктуры стали: на API J55 трещины

и поры расположены более или менее равномерно, в толще осадка, на API C75 неоднородности возникают на границе осадок–металл. Поэтому отслаивание FeCO_3 по-разному влияет на коррозию сталей с различной микроструктурой. Внутри FeCO_3 , образующегося на стали API C75, появляются скопления трещин и пор, расположенных близко друг к другу на границе осадок–металл. Отдельные трещины и поры объединяются, в результате чего значительная по площади часть осадка теряет сцепление с металлом, деформируется и ломается в результате осмотического давления и локальных турбулентностей потока. Отломанная часть осадка смывается потоком, и металл начинает контактировать с раствором. Эти места становятся активными анодами и при достаточно большой скорости движения среды карбонат железа на них уже не образуется. Аналогично происходит удаление FeCO_3 и со стали API J55. Однако благодаря тому что скопления трещин и неоднородностей возникают в теле осадка, а не на границе его с металлом, а также тому что осадок на API J55 толще, в тех местах, где произошло отслоение, все равно сохраняется слой осадка, защищающий металл от коррозии.

Микроструктура сталей, представленных на рис. 3.3–3.5, – мартенсит отпуска, что не является случайным: при расчете лифтовых колонн НКТ выбирают по механическим свойствам, обеспечивающим способность труб выдерживать заданную нагрузку при работе в скважинах. Поэтому стали, из которых изготавливают НКТ, в зависимости от механических свойств разбиты на группы прочности (табл. 3.4).

Таблица 3.4. Механические свойства сталей НКТ

Показатель	Группа прочности стали					
	Д	К	Е	Л	М	Р
Временное сопротивление σ_b , МПа, не менее	655	687	699	758	862	1000
Предел текучести σ_s , МПа						
не менее:	379	491	552	654	758	980
не более:	56,2	–	77,3	87,9	93,9	116
Относительное удлинение δ_s , %, не менее	14,3	12,0	13,0	12,3	11,3	9,5

Химический состав сталей НКТ стандартами не оговаривается, за исключением серы и фосфора, массовая доля которых не должна превышать 0,045 % каждого. Российскими, а также многими зарубежными фирмами в качестве базовой применяется марганцовистая сталь (например, 32Г2 или 32Г2С), при необходимости дополнительно легированная хромом, молибденом, ванадием и другими элементами. Кроме труб группы прочности Д, все остальные трубы должны быть подвергнуты термической и термомеханической обработке. После закалки и высокого отпуска эти стали обладают заданным уровнем механических свойств и чаще всего имеют структуру отпущенного мартенсита. Авторами были проанализированы восемь образцов НКТ группы прочности К, отработавших в разных скважинах одного нефтяного месторождения от 6 до 16 мес. до появления сквозных коррозионных повреждений, по характеру близких к представленным на

рис. 3.3–3.5 (глубина проникновения локальной коррозии 4–11 мм/год). Шесть из них имели микроструктуру мартенсита отпуска, две – верхнего бейнита.

Более 20 лет назад установлено [59], что в слабо кислой среде скорость коррозии стали одного и того же химического состава, в зависимости от микроструктуры, возрастает в ряду перлит–сорбит–троостит–мартенсит. Результаты многочисленных лабораторных и промысловых исследований [53, 58, 60], проведенных в 1988–1997 гг., подтверждают, что в углекислотной среде углеродистые стали с перлитной и феррито-перлитной микроструктурой менее склонны к локальной коррозии и мейза-коррозии, чем мартенситные. Так, при испытаниях в автоклаве (минерализованная вода 165 г/л NaCl, 0,2 г/л HCO_3^- , $t = 65^\circ\text{C}$, $P_{\text{CO}_2} = 0,18$ МПа, интенсивное перемешивание) в течение 329 ч образцов НКТ с мартенситной и перлитной микроструктурами авторами были получены следующие результаты:

- образцы с мартенситной микроструктурой (термообработка – закалка и отпуск): среднеповерхностная скорость потери массы металла в условном пересчете на глубину коррозии 2,32–3,85 мм/год, глубина проникновения локальной коррозии 3,2–39,1 мм/год;

- образцы с перлитной микроструктурой (термообработка – нормализация, сталь содержала до 1 % масс. хрома): среднеповерхностная скорость потери массы металла в условном пересчете на глубину коррозии 2,42–2,78 мм/год, глубина проникновения локальной коррозии не более 0,6 мм/год.

В связи с этим для уменьшения опасности развития локальной коррозии и мейза-коррозии в углекислотной среде рекомендуется использовать НКТ с перлитной или феррито-перлитной структурой, получаемой в результате термической обработки труб при условии сохранения ими необходимых механических свойств. В ряде публикаций отмечается, что повышению стойкости НКТ к локальной коррозии и мейза-коррозии, наряду с термообработкой, обеспечивающей перлитную или феррито-перлитную микроструктуру, способствует легирование стали хромом в количестве до 1 % масс. [53, 60].

Стойкость к коррозии НКТ групп прочности К, Д и J55 без специальной термообработки, эксплуатировавшихся в добывающих скважинах различных месторождений Западной Сибири, на основе выборки из 164 локальных коррозивных повреждений НКТ (за период с 1992 по 1999 г.) следующая:

- среднее время эксплуатации НКТ в скважине до появления сквозных локальных коррозивных повреждений, в том числе мейза-коррозии, 396 ± 162 сут;

- минимальное зафиксированное время эксплуатации НКТ в скважине до появления сквозной мейза-коррозии 156 сут;

- максимальное зафиксированное время эксплуатации НКТ в скважине до появления сквозных локальных коррозивных повреждений, в том числе мейза-коррозии, 1308 сут;

- наиболее вероятное время эксплуатации НКТ в скважине до появления сквозных локальных коррозивных повреждений, в том числе мейза-коррозии, 382 сут.

При указанных сроках эксплуатации НКТ в скважинах сквозные коррозионные повреждения наблюдаются, безусловно, не на всех НКТ в подвеске. Так, при минимальном зафиксированном времени эксплуатации НКТ в скважине до появления сквозной мейза-коррозии повреждена обычно бывает одна НКТ в подвеске. При среднем и наиболее вероятном времени эксплуатации коррозия наблюдается на 2–4 НКТ в подвеске, а при максимальном зафиксированном времени эксплуатации НКТ в скважине до появления сквозных локальных коррозионных повреждений, в том числе мейза-коррозии, коррозией могут быть повреждены до 30 НКТ в подвеске.

Анализ литературы, лабораторные испытания и опыт эксплуатации НКТ различных групп прочности на месторождениях Западной Сибири позволяют сформулировать следующие общие требования к металлу НКТ для повышения их стойкости к углекислотной коррозии и мейза-коррозии:

- НКТ должны быть изготовлены по спецификации API 5CT, J55 или N80 и термообработаны (нормализация) по всему телу трубы для получения феррито-перлитной структуры;

- содержание отдельных компонентов в составе стали должно быть следующим:

- сера и фосфор не должны превышать 0,03 % масс.;
- углерод от 0,32 до 0,38 % масс.;
- марганец от 0,8 до 1,0 % масс.;
- хром от 0,8 до 1,2 % масс.;
- ударная вязкость, определенная на образцах Шарпи с V-образным надрезом, не менее 20 Дж при -40°C .

3.7. УГЛЕКИСЛОТНАЯ КОРРОЗИЯ ТРУБОПРОВОДОВ СИСТЕМ СБОРА НЕФТИ

Коррозионные условия в трубопроводах ССН по сравнению со скважинами характеризуются более низкими скоростями движения газожидкостной смеси (обычно не более 1–2 м/с) и парциальными давлениями углекислоты. Основным видом коррозионных повреждений трубопроводов ССН при углекислотной коррозии является локальная коррозия в виде язв и свищей. Наряду с этим, особенно в трубопроводах больших диаметров (426 мм и более), возможна так называемая канавочная коррозия – коррозионное повреждение напоминает канавку переменной глубины, «проточенную» по нижней образующей трубопровода [61]. Длина канавки варьирует от 0,3–0,6 до 2–4 м. Сроки эксплуатации трубопроводов ССН до появления первых сквозных повреждений в результате внутренней коррозии, в зависимости от существующих в них коррозионных условий, составляют от 9 мес. до 12 лет при нормативном сроке службы 10 лет [7]. На развитие углекислотной коррозии в трубопроводах ССН большое влияние оказывает режим течения га-

зожидкостной смеси. При транспорте газожидкостных смесей в трубопроводах ССН наиболее распространенными являются две структуры потока – расслоенная и пробковая. Расслоенный режим, как правило, влечет за собой развитие локальной коррозии в подвижных и неподвижных водных скоплениях. При пробковом режиме течения из-за неравномерного смачивания поверхности металла коррозия носит локальный характер по всей длине трубопровода и проявляется в виде отдельных канавок, «ручейков», язв и питтингов. Локальные коррозионные повреждения возникают как по основному металлу трубы, так и по заводскому шву или рядом с ним, но первые коррозионные повреждения, как правило, возникают в зонах термического влияния сварных заводских или стыковочных швов. Когда с течением времени локальные коррозионные повреждения увеличиваются в размерах и объединяются друг с другом, они образуют канавку. Иногда развитие язв вглубь металла происходит быстрее, чем по поверхности трубопровода, и сквозные коррозионные повреждения возникают до образования канавки (рис. 3.7).



Рис. 3.7. Язвенная коррозия нижней образующей трубопровода ($\varnothing 426 \times 8$ мм) ССН. Язвы вытянуты по направлению потока жидкости. Канавка не успела образоваться, так как развитие язв вглубь металла происходило быстрее, чем по поверхности трубопровода (г. Радужный, Нижневартровский район, 1995 г.)

При образовании канавки достаточной глубины происходит разрыв трубопровода. Причина разрыва – снижение несущей способности трубопровода из-за уменьшения толщины стенки в канавке. При разрывах большой длины всегда можно выделить не очень большую зону зарождения разрушения (свищ, язву или канавку) и зону механического дорыва, распространяющуюся в обе стороны от зоны зарождения. Механизм такого разрушения напрямую связан с пробковым режимом течения газожидкостной смеси. Прохождение пробок газа вызывает сильную вибрацию трубопровода: амплитуда колебаний отдельных участков

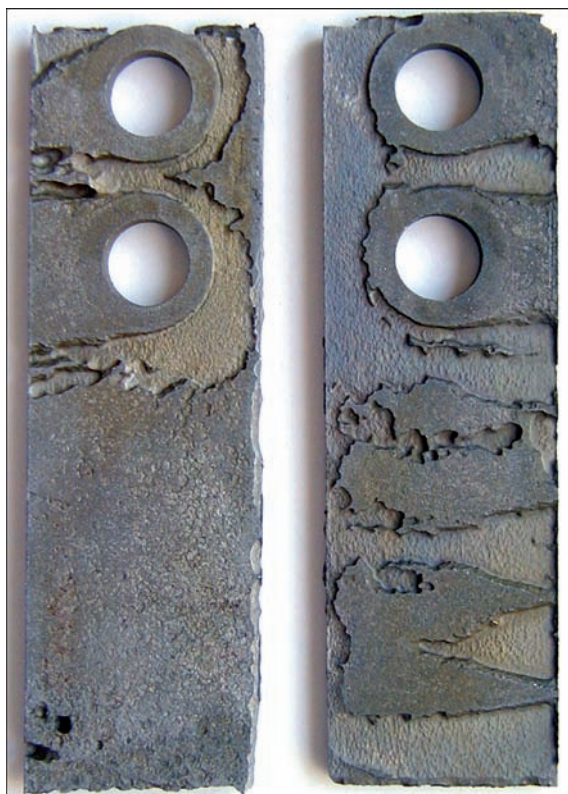


Рис. 3.8. Мейза-коррозия образцов контроля коррозии весовым методом. Образцы экспонировали в трубопроводе $\varnothing 89 \times 7$ мм от скважины до ГЗУ 86 сут. Расход жидкости в трубопроводе 480 м³/сут, обводненность 70 % объемн. Глубина проникновения коррозии более 12 мм/год

трубопровода может достигать 70–100 см. Таким образом, при пробковом режиме течения газожидкостной смеси трубопроводы ССН испытывают не только статические (давление газожидкостной смеси) и малоцикловые (связанные с периодическими изменениями загрузки трубопроводов) нагрузки, но и циклические. При циклическом нагружении металла упругопластические деформации, локализованные в концентраторе напряжений, приводят к интенсивной локальной механохимической коррозии [40, 62] и развитию коррозионно-усталостной трещины. Концентраторами напряжений могут быть даже малозаметные дефекты внутренней поверхности трубы: царапины, дефекты сварного шва, технологические дефекты экспандирования и др. Коррозивные повреждения внутренней поверхности трубопровода, образовавшиеся в начале процесса по электрохимическому механизму, в дальнейшем также могут

выступать концентраторами напряжений. Это приводит к тому, что трубопроводы разрушаются со скоростями до 10 мм/год с характерными разрывами. Так, в НГДУ «Белозернефть» на газлифтных направлениях, где за счет большого количества газа существовали пробковые режимы течения, на 9 из 15 трубопроводов, введенных в эксплуатацию в 1989–1991 гг., в 1990–1992 гг. зафиксированы коррозивные повреждения внутренней поверхности, т.е. 69 % трубопроводов разрушались со скоростями 6–10 мм/год. На тех участках ССН НГДУ «Белозернефть», куда не поступала продукция скважин, эксплуатируемых газлифтным способом, и где существовал расслоенный режим течения, только на 8 из 22 трубопроводов, введенных в эксплуатацию в 1989–1991 гг., в 1990–1992 гг. произошли аварии из-за внутренней коррозии. Защита трубопроводов от внутренней коррозии ингибиторами коррозии в обоих случаях отсутствовала.

Как отмечено выше, скорости движения газожидкостной смеси в трубопроводах ниже, чем в скважинах. Поэтому мейза-коррозия здесь наблюдается довольно редко. Однако в трубопроводах малых диаметров (89–114 мм) от скважин до групповых замерных установок (ГЗУ) при достаточно высоких дебитах скважин могут существовать условия развития мейза-коррозии. На рис. 3.8 приведена фотография образцов контроля коррозии весовым методом, экспонировавшихся в трубопроводе $\varnothing 89 \times 7$ мм от скважины до ГЗУ 86 сут. Расход жидкости в трубопроводе составлял 480 м³/сут, обводненность 70 % объемн., защита трубопровода от внутренней коррозии ингибиторами коррозии отсутствовала. Глубина проникновения мейза-коррозии более 12 мм/год.

3.8. ИНГИБИТОРЫ КОРРОЗИИ

Для борьбы с коррозией в нефтедобывающей промышленности используют следующие методы защиты: технологические, основанные на создании и поддержании коррозионнобезопасных условий эксплуатации конкретного вида оборудования (например, создание эмульсионных режимов течения, исключающих выделение воды в отдельную фазу, в трубопроводах ССН при обводненности транспортируемой продукции менее 40 % объемн., предварительный сброс воды и раздельный транспорт водной и углеводородной фаз от скважин до пунктов сбора и др.); применение ингибиторов коррозии; использование коррозионностойких сталей и сплавов; использование неметаллических материалов; применение защитных покрытий.

Многолетний опыт борьбы с коррозией в нефтегазодобывающей промышленности показывает, что применение ингибиторов коррозии здесь особенно эффективно как с технической, так и с экономической точек зрения. Ингибиторами (замедлителями) коррозии металлов называются химические вещества и их смеси, которые при добавлении их к коррозионной среде в соответствующей концентрации предотвращают или значительно снижают коррозию. Широкое применение ингибиторов коррозии в нефтегазодобывающей промышленности началось с появлением высокомолекулярных органических ингибиторов. В настоящее время практически ни одно нефтяное и газовое месторождение не разрабатывают без применения ингибиторов коррозии. В Российской Федерации применение ингибиторов коррозии в нефтегазодобывающей промышленности предписывается соответствующими регламентирующими документами: «...Ингибиторной защите от внутренней коррозии подлежат нефтепроводы, в которых происходит расслоение транспортируемой жидкости на фазы (нефть, воду, газ), а также транспортирующие эмульсию типа “нефть в воде” и промысловые газопроводы» [7], «...Применение ингибиторной защиты обязательно для систем нефтесбора при транспорте продукции скважин, относящейся к средне- и сильноагрессивным средам...» [6].

Современные ингибиторы коррозии для нефтегазодобывающей промышленности представляют собой раствор одного или нескольких органических соединений, обладающих высокими ингибирующими свойствами (так называемые активные основы), в углеводородном или водно-спиртовом растворителе. В качестве активных основ используют имидазолины, первичные амины, диамины, амидо-амины, димеризованные амидо-амины, четвертичные аммониевые основания, оксигетилированные первичные амины, алкилпиридины, жирные кислоты, фосфатированные сложные эфиры этилового спирта и др. Активной основы в товарных формах ингибиторов коррозии может быть до 60 % масс. (обычно 10–30 % масс.). Кроме активной основы и растворителя, ингибиторы могут содержать различные добавки, обеспечивающие доведение физико-химических свойств продукта до заданных значений. Добавками регулируют pH, плотность, вязкость, диспергируемость в воду и др.

Способность ингибиторов замедлять коррозию связана в основном с их воздействием на:

- кинетику электрохимических реакций, лежащих в основе коррозионных процессов;
- строение двойного электрического слоя;
- величину электродного потенциала и долю поверхности металла (в сторону ее уменьшения), на которой протекает коррозионный процесс.

Несмотря на то, что количественная взаимосвязь между адсорбцией органических соединений на поверхности металла и их ингибирующим эффектом установлена лишь в отдельных случаях, не вызывает сомнений то, что проявление ингибирующего эффекта связано именно с адсорбцией. В работах теоретического характера, посвященных механизму ингибирования, развит подход, базирующийся на теории кинетики электродных реакций и формальной теории органических ингибиторов кислотной коррозии металла. Иофа и Антроповым [63, 64] предложен электрохимический механизм действия ингибиторов. По Антропову, ингибирующее действие проявляется главным образом в двух эффектах – энергетическом, через изменение распределения заряда в двойном электрическом слое, и блокировочном, проявляющемся в блокировании поверхности металла адсорбированным ингибитором. Измерение тафелевских наклонов поляризационных кривых, дифференциальной емкости двойного электрического слоя, изменения потенциала коррозии, кривых ток коррозии–время при адсорбции ингибиторов позволяет выявить их воздействие на коррозионный процесс и сделать выводы о механизме ингибирования. Читателям, интересующимся механизмами ингибирования, можно рекомендовать работы [65–69], а мы рассмотрим прикладные аспекты ингибирования углекислотной коррозии стали.

Единой классификации органических ингибиторов коррозии не существует. Эванс классифицировал все ингибиторы на анодные (замедляют анодную реакцию), катодные (замедляют катодную реакцию) и ингибиторы смешанного действия (замедляют обе реакции одновременно). Такую классификацию довольно

широко используют в литературе, хотя чаще применяют к неорганическим соединениям в водных средах. Ингибиторы классифицируют также на вещества адсорбционно-экранирующего и энергетического действия.

В нефтегазодобывающей промышленности общепринято деление ингибиторов коррозии на нефтерастворимые, водорастворимые и вододиспергируемые, т.е. коллоидно-растворимые в воде. Такое деление, вообще говоря, условно. Органические ингибиторы коррозии, представляющие собой смесь высокомолекулярных веществ, как правило, частично растворимы в нефти, в то время как даже ингибиторы, называемые водорастворимыми, чаще всего образуют с водой не истинные, а коллоидные растворы. Различие между водорастворимыми и вододиспергируемыми ингибиторами заключается главным образом в размере коллоидных частиц и в величине коэффициента распределения ингибитора между нефтью и водой (нефтерастворимые ингибиторы коррозии практически не растворимы в воде, даже коллоидно). Так как в нефтепромысловых системах присутствуют две несмешивающиеся между собой жидкие фазы – водная и углеводородная, то коллоидно-растворимые в воде ингибиторы коррозии распределяются между ними в определенном соотношении, зависящем от физико-химических свойств ингибитора, нефти и воды. При равновесии химические потенциалы ингибитора в нефтяной и водной фазах равны. Если принять, что оба раствора – ингибитор коррозии в нефти и ингибитор коррозии в воде – являются разбавленными, то $\mu_H = \psi_H + RT \ln C_H$, $\mu_B = \psi_B + RT \ln C_B$, и при $\mu_H = \mu_B$

$$\ln(C_H / C_B) = (\psi_H - \psi_B) / RT, \quad (3.7)$$

следовательно, при постоянной температуре

$$C_H / C_B = L_{HB} = \text{const}, \quad (3.8)$$

где μ_H – химический потенциал (потенциальная мольная свободная энергия) ингибитора коррозии в нефти; μ_B – химический потенциал ингибитора коррозии в воде; C_H – концентрация ингибитора коррозии в нефти; C_B – концентрация ингибитора коррозии в воде; ψ_H и ψ_B – величины, имеющие смысл химического потенциала растворенного вещества при концентрации, равной единице, и для разбавленных растворов зависящие только от температуры; L_{HB} – коэффициент распределения. Коэффициент распределения для разбавленных растворов является постоянной величиной, не зависящей от концентраций вещества в обеих жидкостях: C_H и C_B могут изменяться, но их отношение при равновесии должно оставаться постоянным: L_{HB} определяется природой растворителей, растворенного вещества и температурой. Ингибиторы коррозии с L_{HB} (при комнатной температуре) от 1 до 10 можно отнести к водорастворимым, от 10 до 90 – к вододиспергируемым, а при $L_{HB} > 90$ реагент следует считать нефтерастворимым. При дальнейшем изложении мы сохраним принятую в нефтегазодобывающей промышленности терминологию (нефтерастворимые, водорастворимые и вододиспергируемые реагенты), но пользоваться ею будем с учетом сделанных замечаний о коэффициенте распределения.

Выбор ингибитора коррозии для защиты оборудования на конкретном месторождении представляет серьезную задачу, и первый вопрос, на который следует получить ответ: насколько хорошо ингибитор замедляет коррозию. Для этого используют параметр, называемый защитным эффектом ингибирования (процент защиты, защитное действие ингибитора):

$$z_{\text{ИК}} = \frac{V_{\text{К1}} - V_{\text{К2}}}{V_{\text{К1}}} \cdot 100 \%, \quad (3.9)$$

где $z_{\text{ИК}}$ – защитный эффект ингибирования ингибитора коррозии, $V_{\text{К1}}$ – скорость коррозии в среде без ингибитора (контрольная скорость коррозии), $V_{\text{К2}}$ – скорость коррозии после введения ингибитора в среду; $V_{\text{К1}}$ и $V_{\text{К2}}$ определяют весовым или электрохимическим методами. При $z_{\text{ИК}} \geq 85 \%$, по лабораторным данным, ингибитор рекомендуют к опытно-промышленным испытаниям. Так как в формулу (3.9) входят скорости коррозии, соответствующие неингибированному ($V_{\text{К1}}$) и ингибированному ($V_{\text{К2}}$) состояниям, то при углекислотной коррозии стали использование $z_{\text{ИК}}$ для оценки эффективности действия ингибитора может привести к определенным ошибкам. Выше (см. разд. 3.2) показано, что при углекислотной коррозии стали в условиях образования осадков солей на корродирующей поверхности при неизменных внешних условиях нельзя получить одинаковые значения скорости коррозии: она может различаться в 3 раза и более. Но в таком случае, если скорость коррозии в среде с ингибитором не зависит от контрольной скорости коррозии, малые значения $z_{\text{ИК}}$, получаемые по формуле (3.9), еще не говорят о необходимости отбраковать ингибитор. Данные табл. 3.5 иллюстрируют сказанное.

Таблица 3.5. Скорости коррозии стали 40 в синтетической пластовой воде Самотлорского нефтяного месторождения и защитные эффекты ингибиторов коррозии [68]

Ингибитор	Концентрация ингибитора, мг/л	Скорость коррозии, г/(м ² ·ч)		Защитный эффект $z_{\text{ИК}}$, %
		В среде без ингибитора	После введения ингибитора в среду	
А	50	0,875	0,223	74,5
		0,158	0,164	Отсутствует
		0,126	0,205	Отсутствует
В	50	1,025	0,276	73,1
		0,704	0,294	58,3
		0,260	0,312	Отсутствует
С	50	0,964	0,077	92,1
		0,367	0,077	79,4
		0,285	0,107	62,5

При изменении скорости коррозии в среде без ингибитора в 3 раза и более скорость коррозии после введения ингибиторов изменяется не более чем на 15 %, в то время как защитный эффект изменяется от 0 до 70 % (ингибиторы А и Б) и от

60 до 90 % (ингибитор С). Анализ данных табл. 3.5 позволяет сделать еще один важный вывод – скорость саморастворения металла с адсорбированным ингибитором не становится равной нулю, а принимает какое-то значение, зависящее от свойств металла, состояния его поверхности, свойств ингибитора, внешних условий и концентрации ингибитора в растворе. Один из возможных механизмов отмечен Л.И. Антроповым [70]: плотная упаковка ингибитора, отвечающая степени заполнения поверхности, равной 1, может быть проницаемой для переноса заряда. Другой возможный вариант – включение ингибитора в коррозионный процесс (например, через образование комплексов $MeInh$). Тогда скорость саморастворения может определяться адсорбционно-десорбционным равновесием либо самого ингибитора, либо комплексов $MeInh$, либо тем и другим вместе.

С учетом сказанного очевидно, что при углекислотной коррозии стали расчетные параметры, характеризующие ингибированное состояние, в которые входят значения каких-либо величин, отвечающих неингибированному состоянию ($z_{ик}$, коэффициент торможения $\gamma_{ик}$ ($\gamma_{ик} = 100/(100 - z_{ик})$), степень заполнения поверхности, изменение потенциала коррозии), не всегда позволяют однозначно и достоверно оценить, насколько хорошо ингибитор замедляет коррозию. В связи с этим в [35, 71] предложено характеризовать ингибированное состояние стали не только величиной $z_{ик}$, но и параметром, который назван авторами [35, 71] «остаточная скорость коррозии» – ОСК. ОСК есть скорость коррозии (общей, локальной, питтинговой и т.д.) конкретного металла в данной среде, содержащей определенную концентрацию конкретного ингибитора коррозии. Именно ОСК, как характеристика системы металл–среда–ингибитор, является параметром, позволяющим для многих ингибиторов надежно зафиксировать ингибирование углекислотной коррозии стали. Важно, что существуют такие ингибиторы, что если скорость коррозии в неингибированной среде больше ОСК данного реагента, то он обеспечивает защитный эффект, а если скорость коррозии в среде без ингибитора меньше ОСК, то скорость коррозии в ингибированной среде становится приблизительно равной ОСК (табл. 3.5, ингибиторы А и В).

ОСК по определению зависит от типа металла, химического состава среды и концентрации ингибитора. Если рассматривать углеродистые стали, обычно используемые для строительства трубопроводов в нефтегазодобывающей промышленности и для изготовления НКТ, то ОСК подавляющего большинства ингибиторов коррозии практически не зависят от химического состава и вида термической обработки стали. ОСК намного более «чувствительна» к химическому составу среды и концентрации реагента. Так, для стали 20 ОСК одного из ингибиторов коррозии при концентрации 25 мг/л в водной фазе продукции скважин Черногорского нефтяного месторождения (г. Нижневартовск) составляет 0,017–0,028 мм/год, а в водной фазе продукции скважин Логовского нефтяного месторождения (г. Пермь), значительно отличающейся по химическому составу от воды Черногорского месторождения, 0,033–0,044 мм/год. Для стали 20 в водной фазе продукции скважин Черногорского нефтяного месторождения ОСК, в зависимости от концентрации

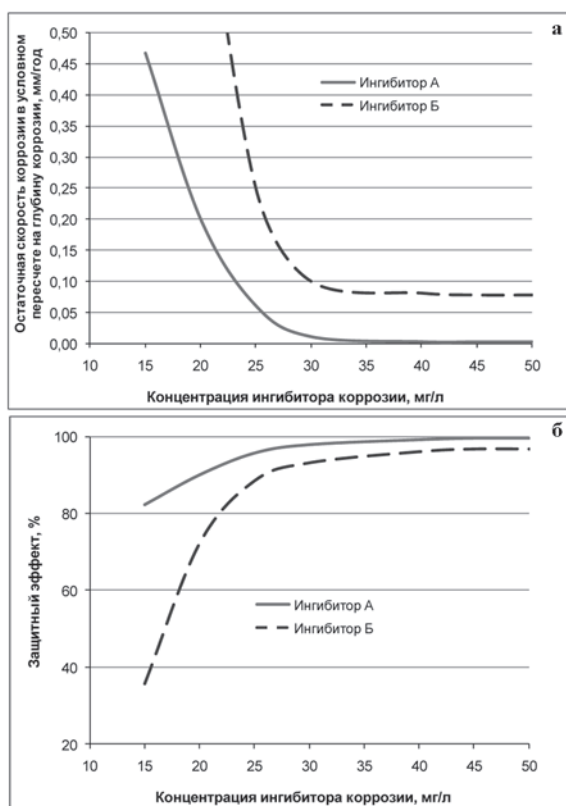


Рис. 3.9. Данные лабораторных испытаний. Зависимость остаточной скорости коррозии (а) и защитного эффекта (б) двух различных ингибиторов коррозии от концентрации

того же ингибитора коррозии, составляет: 15 мг/л – 0,045–0,067 мм/год; 25 мг/л – 0,017–0,028 мм/год. Следует подчеркнуть, что зависимость ОСК от концентрации ингибитора не является непрерывно убывающей с ростом концентрации. При определенной концентрации ингибитора наступает так называемое насыщение – дальнейшее увеличение концентрации не приводит к уменьшению ОСК (рис. 3.9а) (то же самое относится и к защитному эффекту: начиная с некоторой концентрации ингибитора $z_{ик}$ практически не возрастает (рис. 3.9б)). Эта особенность ингибиторов коррозии очень важна для практики: применять ингибиторы при концентрациях выше концентраций насыщения не имеет смысла.

Для многих ингибиторов коррозии постоянной величиной является не ОСК, а защитный эффект [35, 72]. Поэтому ингибито-

ры коррозии в дополнение к существующим классификациям предложено разделить на две группы [35]: RCR-constant (постоянна ОСК) и z -constant (постоянен защитный эффект). С практической точки зрения разница между RCR-constant и z -constant ингибиторами заключается в следующем. Поскольку ингибиторы коррозии, как правило, применяют при высокой коррозивности среды, когда глубина проникновения коррозии составляет 0,5 мм/год и более, z -constant реагенты не всегда позволяют достигать низкой скорости коррозии в ингибированной среде. Так, если $z_{ик}$ какого-либо ингибитора 80 %, то при $V_{к1} = 0,5$ мм/год скорость коррозии в ингибированной среде будет 0,1 мм/год, а при $V_{к1} = 2,0$ мм/год – 0,4 мм/год. Напротив, у RCR-constant ингибиторов скорость коррозии в ингибированной среде постоянна и равна ОСК. При этом для обеспечения надежной защиты оборудования ОСК должна быть достаточно низкой, так как если $V_{к1}$ невелика или меньше ОСК данного реагента, то ингибирования коррозии не будет и может наблюдаться увеличение скорости коррозии в ингибированной среде

(см. табл. 3.5, ингибиторы А и В). В таком случае предпочтительно использовать *z*-constant реагенты.

Назначение ингибиторов коррозии – предотвращать или значительно снижать коррозию металлов. Однако в литературе, посвященной ингибиторам коррозии, всегда отмечают, что в определенных условиях ингибиторы коррозии могут стимулировать коррозионный процесс. Ускорение коррозии в присутствии ингибиторов может быть связано с каталитическим действием ингибитора на катодный процесс выделения водорода, с изменением механизма катодного процесса и участия в нем частиц ингибитора, с ускорением анодного процесса за счет комплексообразования, с влиянием ингибитора на свойства осадков и продуктов коррозии, с различной адсорбцией ингибитора на «чистой» поверхности металла и на осадках или продуктах коррозии.

В [65] показано, что ускорение коррозии может наблюдаться даже при торможении одного из электродных процессов – катодного или анодного. Современные органические ингибиторы коррозии для нефтегазодобывающей промышленности, как правило, не приводят к стимулированию коррозии. Тем не менее при определенных условиях эффект ускорения коррозии в присутствии ингибиторов может иметь место. В [69] показано, что среди сложных органических ингибиторов коррозии некоторые защищают относительно «чистую» поверхность стали слабее, чем покрытую осадками солей, образующимися в результате углекислотной коррозии. Потенциалы свободной коррозии таких поверхностей в водной фазе продукции скважин Самотлорского нефтяного месторождения различаются на десятки милливольт, а электрический контакт между ними создает гальванопары, в которых «чистая» поверхность оказывается анодом, локальная скорость растворения которого достигает 2–9 мм/год. Такой эффект наблюдали на трубопроводе \varnothing 530 мм и длиной 51 км, транспортировавшем обводненную нефть. Водная фаза содержала до 500 мг/л ионов HCO_3^- и была нестабильна по ионам железа и кальция. Поэтому внутренняя поверхность трубопровода была покрыта слоем осадков FeCO_3 , CaCO_3 и соединений, образующихся в результате углекислотной коррозии стали. Для контроля коррозии в трубопровод устанавливали образцы контроля коррозии весовым методом, которые имели электрический контакт с внутренней поверхностью трубопровода. В отсутствие ингибитора скорость среднеповерхностных потерь массы металла образцов в условном пересчете на глубину коррозии составляла 0,34–0,74 мм/год, а во время подачи ингибитора коррозии СНПХ-4302 – 2,8–9,4 мм/год. В то же время при применении ингибитора коррозии СНПХ-4302 для защиты от внутренней коррозии других трубопроводов, где водная фаза стабильна по FeCO_3 и CaCO_3 , получено высокое защитное действие (84–92 %) и достаточно низкая ОСК (0,11 мм/год).

Другой характерный случай усиления коррозии в присутствии ингибиторов связан почти исключительно с применением водорастворимых ингибиторов коррозии. Их использование в ряде случаев может приводить к возникновению локальной и питтинговой коррозий, что обусловлено двумя факторами – высокой

скоростью движения газожидкостного потока и наличием механических примесей в транспортируемой продукции. В [73] экспериментально установлено, что при концентрации механических примесей 0,6–3,0 % масс. и скорости движения потока 0,6–4,5 м/с в присутствии ингибиторов коррозии скорость локальной коррозии в 4–52 раза выше, чем в отсутствие ингибиторов. Авторы объясняют этот факт тем, что при указанных условиях скорость эрозионного удаления пленки ингибитора коррозии с поверхности металла выше, чем скорость образования пленки, а также тем, что ингибитор коррозии модифицирует слой продуктов коррозии, и он удаляется при эрозионном воздействии. Так как авторы [73] получили численные значения концентрации механических примесей и скорости движения потока, при которых существенно возрастает скорость локальной коррозии в присутствии ингибиторов, в лабораторных экспериментах, вряд ли стоит принимать указанные численные значения за догму и напрямую применять их к реальным промышленным системам. Важным представляется другое. Даже в лабораторных экспериментах можно моделировать условия, в которых скорость локальной коррозии в присутствии водорастворимых ингибиторов значительно возрастает при

высокой скорости движения газожидкостной смеси и наличии механических примесей в транспортируемой продукции. Подтверждение этого факта мы неоднократно наблюдали на многих нефтяных месторождениях Западной Сибири во время применения водорастворимых ингибиторов коррозии различных производителей. В качестве примера на рис. 3.10 приведена фотография образца контроля коррозии весовым методом, экспонировавшегося в трубопроводе ССН $\varnothing 219 \times 6$ мм, дебит жидкости 1400–1600 м³/сут, обводненность продукции 75–80 % объемн., скорость движения потока 0,8–1,1 м/с, концентрация механических примесей 70–120 мг/л, режим течения газожидкостной смеси эмульсионный.

Без ингибитора средняя скорость среднеповерхностных потерь массы металла образцов в условном пересчете на глубину коррозии составляла ~0,75 мм/год, локальные коррозивные повреждения отсутствовали. При применении водорастворимых ингибиторов коррозии средняя скорость среднеповерхностных потерь массы металла образцов в условном пересчете на глубину коррозии была 0,06–0,15 мм/год, а глубина проникновения локальной коррозии – до 2,7 мм/год. Следует подчеркнуть, что ло-



Рис. 3.10. Локальная коррозия образца контроля коррозии весовым методом в присутствии водорастворимого ингибитора коррозии.

Время экспозиции 90 сут

кальную коррозию образцов контроля коррозии весовым методом в этом трубопроводе наблюдали только при использовании водорастворимых ингибиторов коррозии. При применении нефтерастворимых ингибиторов коррозии локальные коррозивные повреждения отсутствовали.

Следующий важный вопрос при выборе ингибитора коррозии для защиты конкретного вида оборудования на конкретном месторождении: какой реагент – нефтерастворимый, водорастворимый или вододиспергируемый – предпочтительнее использовать. Выбор типа реагента зависит от того, какая структура газожидкостного потока существует в защищаемом объекте. Для трубопроводов ССН месторождений, транспортирующих обводненную нефть, можно дать следующие общие рекомендации. Нефтерастворимые ингибиторы коррозии практически нерастворимы в воде и, следовательно, в условиях расслоения газожидкостной смеси с выделением воды в отдельную фазу работать не будут из-за того, что их просто не будет в водной фазе. Нефтерастворимые ингибиторы коррозии наиболее эффективны там, где не происходит отделения воды в отдельную фазу, – при пробковом течении II и III, при кольцевом и дисперсионном течении (см. рис. 3.2). Вододиспергируемые ингибиторы коррозии при наличии углеводородной (нефтяной) фазы также «стремятся» перейти из воды в нефть ($L_{\text{нв}}$ от 10 до 90!). Поэтому в условиях расслоения газожидкостной смеси с выделением воды в отдельную фазу при обводненности транспортируемой продукции до 80 % объемн. на некотором расстоянии от точки ввода вододиспергируемого ингибитора в трубопровод, когда будет достигнуто равновесное или близкое к нему распределение реагента между водой и нефтью (в зависимости от интенсивности перемешивания жидкости в трубопроводе это может быть от 200–300 м до 2–4 км), в воде его практически не останется. Так, при дозировании 30 мг/л вододиспергируемого ингибитора коррозии с $L_{\text{нв}} = 10$ в трубопровод, транспортирующий обводненную (50 % объемн.) нефть, равновесная концентрация ингибитора в воде равна 5,5 мг/л, а при $L_{\text{нв}} = 60$ –1 мг/л. С другой стороны, если обводненность транспортируемой продукции превышает 90 % объемн., а коэффициент распределения вододиспергируемого ингибитора меньше или равен 10, то он может с успехом работать в условиях расслоения газожидкостной смеси с выделением воды в отдельную фазу. В общем случае вододиспергируемые ингибиторы коррозии, как и нефтерастворимые, эффективны там, где не происходит отделения воды в отдельную фазу (см. рис. 3.2). Водорастворимые ингибиторы коррозии наиболее эффективны в условиях расслоения газожидкостной смеси и образования подвижных и неподвижных водных скоплений, при условии что они не будут вызывать локальную и питтинговую коррозии, как описано выше.

Если речь идет об ингибиторах коррозии для защиты подземного оборудования добывающих скважин, то общей рекомендацией является применение нефтерастворимых или вододиспергируемых, но не водорастворимых реагентов. Это связано с тем, что в добывающих скважинах чаще всего необходимо защитить внутреннюю поверхность НКТ. Скорости движения газожидкостной смеси в НКТ

добывающих скважин, как правило, превышают 2 м/с, а в продукции содержится значительное количество механических примесей. Следовательно, использование здесь водорастворимых ингибиторов коррозии может приводить к возникновению локальной и питтинговой коррозий.

3.9. ИЗМЕРЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ В ВОДНОЙ ФАЗЕ

Для успешного применения ингибиторов коррозии во многих случаях желательно иметь возможность измерять концентрацию ингибитора в водных фазах нефтепромысловых систем, например при обработках скважин методом периодической подачи раствора ингибитора в затрубное пространство или методом нагнетания раствора ингибитора в ПЗП. Это позволит проследить изменение концентрации ингибитора коррозии в водной фазе продукции скважин во времени после обработок скважин и определить период активного ингибирования (см. разд. 3.10).

Универсальной методики измерения концентрации ингибиторов коррозии в водных фазах нефтепромысловых систем не существует, так как активными основами ингибиторов коррозии являются различные вещества, концентрации которых в воде не могут быть измерены каким-либо одним методом. Однако более 25 лет назад была разработана методика, позволяющая измерять концентрацию многих ингибиторов коррозии в водной фазе. Методика основана на образовании азотсодержащими соединениями (в том числе имидазолинового типа), входящими в состав ингибиторов коррозии, окрашенного комплекса с метиловым оранжевым в кислой среде. Окрашенный комплекс экстрагируют хлороформом, оптическая плотность хлороформного экстракта пропорциональна концентрации азотсодержащих соединений в воде. Следовательно, оптическая плотность хлороформного экстракта пропорциональна концентрации ингибитора коррозии в воде, если азотсодержащие соединения попадают в воду только из ингибитора коррозии. Один из вариантов этой методики, который авторы используют в своей практике более 20 лет, приведен в прил. 6. Данные об изменении концентрации ингибитора коррозии в водной фазе продукции скважин во времени после обработок скважин методом периодической подачи раствора ингибитора в затрубное пространство или методом нагнетания раствора ингибитора в ПЗП (см. разд. 3.10) получены с использованием методики прил. 6. Основным достоинством и в то же время недостатком методики является ее неспецифичность. Неспецифичность методики, с одной стороны, позволяет измерять концентрации различных ингибиторов коррозии (т.е. ингибиторов, содержащих различные активные основы), а с другой – любые азотсодержащие органические вещества (амины, аминокислоты, аминокислоты и др.), а также серо- и фосфорсодержащие катионные ПАВ, образующие комплексы с метиловым оранжевым в кислой среде, являются мешающими веществами и бу-

дуг определены как ингибитор коррозии, что вносит существенную ошибку в получаемые результаты и в ряде случаев приводит к невозможности использования методики.

Для измерения концентрации какой-либо специфической активной основы требуется современное аналитическое оборудование и специальные методики.

Более 50 % ингибиторов коррозии, применяемых в нефтегазодобывающей промышленности России, содержат в качестве активной основы имидазолины. Для анализа имидазолинов с успехом применяют ВЭЖХ. Для разделения имидазолинов обычно применяют обращенно-фазовые C_{18} -колонки, в качестве элюента – водно-ацетонитрильные [74, 75] или метанольно-ацетонитрильные смеси [76]. В качестве противоиона при анализе имидазолинов предложено использовать 0,001–0,1 М перхлорат натрия в кислой или нейтральной среде [76, 74] или уксусную кислоту [75]. Концентрация имидазолинов, которую можно детектировать на длине волны 230 нм, составляет ~100 мг/л [74]. В последнее время для анализа имидазолинов используют ВЭЖХ с масс-спектрометрическими детекторами с ионизацией распылением в электрическом поле (ESI) в режиме регистрации положительных ионов [77–79]. Показана возможность определения имидазолинов в нефти в концентрации ~1 мг/л при детектировании по выбранным ионам.

В [80] определили качественный состав коммерческого ингибитора коррозии, активной основой которого являются имидазолины, и подобрали условия для их хроматографического определения. Для идентификации основных компонентов ингибитора коррозии сняли его масс-спектр без предварительного разделения компонентов на хроматографической колонке. Использовали масс-селективный детектор «Shimadzu LCMS-2010EV» с мультимодальным источником ионизации DUIS-2010 ESI/APCI (одновременная ионизация распылением в электрическом поле и химическая ионизация при атмосферном давлении) в режиме регистрации положительных ионов (рис. 3.11). Полученный масс-спектр ингибитора коррозии

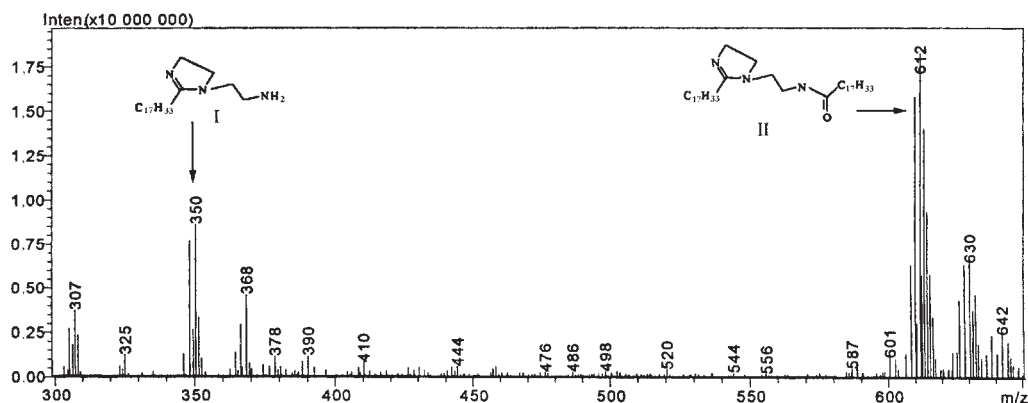


Рис. 3.11. Масс-спектр ингибитора коррозии без разделения (ESI, режим регистрации положительных ионов)

аналогичен масс-спектру, приведенному в литературе [77]. Два основных компонента были идентифицированы как C18:1 имидазолин (I) и C18:1 имидазолин-амид (II) (рис. 3.11). Наличие этих компонентов, вероятно, связано с условиями синтеза имидазолинов.

При выборе условий для разделения содержащихся в ингибиторе коррозии имидазолинов основная сложность связана с наличием в пробе как алкилимидазолинов, так и амидоэтилимидазолинов, значительно различающихся по хроматографической подвижности. Для разделения методом ВЭЖХ-МС использовали колонку Dionex Acclaim Surfactant, в качестве элюента применяли градиент ацетонитрил – вода с добавкой ацетата аммония оттитрованного уксусной кислотой до pH = 4,0. Детектирование проводили в режиме регистрации SIM-ионов по наи-

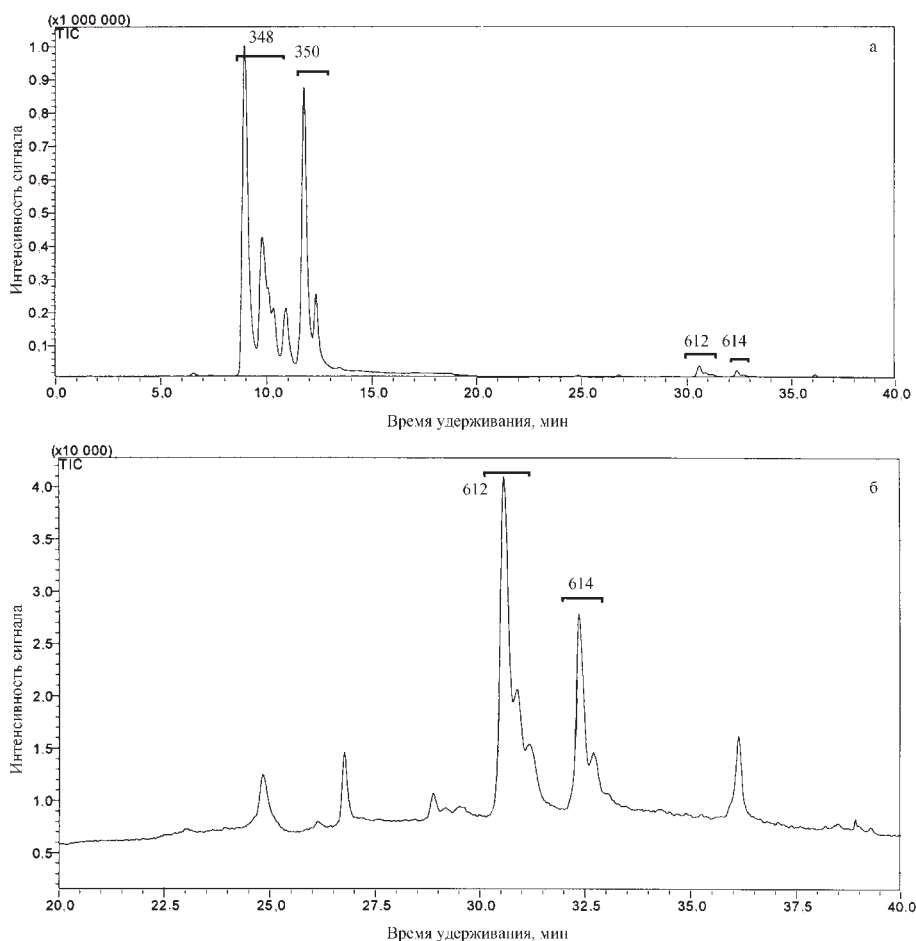


Рис. 3.12. Хроматограмма раствора ингибитора коррозии (10,6 мг/л). а – общий ионный ток (только ионы 348, 350, 612, 614), б – сегмент хроматограммы 20–40 мин, ионы с молекулярной массой 612 и 614

более интенсивным ионам алкилимидазолинов с молекулярной массой 348 и 350, а также ионам амидоэтилимидазолина с молекулярной массой 612 и 614. Регистрацию первых двух ионов вели в течение первых 20 мин анализа, ионы с молекулярной массой 612 и 614 детектировали в течение второй половины анализа. На рис. 3.12 приведена хроматограмма 0,001 %-ного раствора (10,6 мг/л) ингибитора коррозии. Наличие соседних пиков с близкими временами удерживания можно, вероятно, объяснить наличием изомеров жирных кислот, присутствующих в исходном сырье или образующихся при синтезе имидазолинов.

3.10. ЗАЩИТА ПОДЗЕМНОГО ОБОРУДОВАНИЯ ДОБЫВАЮЩИХ СКВАЖИН ИНГИБИТОРАМИ КОРРОЗИИ

Основным видом коррозионных повреждений подземного оборудования добывающих скважин при углекислотной коррозии является локальная коррозия внутренней поверхности НКТ. Сквозные коррозионные язвы нарушают герметичность лифта, что при механизированном способе добычи приводит к дорогостоящим преждевременным ремонтам скважин, а также к выходу из строя УЭЦН. Интенсивная мейза-коррозия может приводить к обрывам НКТ и падению части НКТ с УЭЦН в скважину. Ингибиторы коррозии являются действенным средством для снижения скорости коррозии подземного оборудования добывающих скважин.

Подачу ингибиторов коррозии в добывающие скважины осуществляют теми же основными способами, что подачу ИПО (см. гл. 1, разд. 1.8) и ингибиторов солейотложений:

- 1) периодическое нагнетание раствора ингибитора в ПЗП;
- 2) периодическая подача раствора ингибитора в затрубное пространство скважины (кольцевое пространство между обсадной колонной и НКТ);
- 3) постоянная подача ингибитора на прием насоса с помощью ДУ и специальных трубок, которые при подземном ремонте устанавливают с внешней стороны НКТ от устья скважины до приема насоса, выводят из скважины через фонтанную арматуру и подключают к насосу ДУ.

Предпочтительным является последний способ.

Периодическое нагнетание раствора ингибитора в ПЗП обычно проводят во время подземных ремонтов скважин, непосредственно перед спуском подземного оборудования и после промывки скважины до искусственного забоя. Ингибитор нагнетают (закачивают) в пласт в виде 10–15 %-ного раствора. Так как для защиты подземного оборудования скважин в основном применяют нефтерастворимые или вододиспергируемые реагенты, то в качестве растворителя используют нефть. Если по тем или иным причинам для нагнетания в ПЗП выбран водорастворимый ингибитор коррозии, то раствор готовят на воде. Чтобы продуктивный пласт работал как естественный дозатор, т.е. ингибитор вымывался бы из ПЗП длительное (30–90 сут) время, а не 2–4 дня, раствор ингибитора необходимо не только зака-

чать в ПЗП, но и прокачать («продать») вглубь пласта. Для этого после нагнетания раствора ингибитора в ПЗП дополнительно нагнетают определенный объем воды. Для достижения хороших результатов раствор ингибитора нужно продавать вглубь пласта на ~2 м: объем воды, который необходимо нагнетать в пласт после раствора ингибитора, рассчитывают как объем прямого цилиндра радиусом 2 м и высотой, равной высоте интервала перфорации. Технология обработки скважины методом нагнетания раствора ингибитора коррозии в ПЗП включает следующие основные операции:

- выбор ингибитора и определение его концентрации, обеспечивающей в данной системе необходимый защитный эффект или ОСК;
- расчет массы ингибитора для нагнетания в ПЗП, расчет объема нефти (воды) для приготовления 10–15 %-ного раствора ингибитора и расчет объема воды, нагнетаемой в ПЗП после раствора ингибитора;
- спуск технологических НКТ ниже интервала перфорации;
- промывка скважины (при открытом затрубе) технической (сеноманской) водой с двукратным замещением жидкости в технологических НКТ;
- подъем технологических НКТ на 2–3 м выше кровли интервала перфорации;
- определение приемистости пласта: если она менее 100 м³/сут, то нагнетание раствора ингибитора в ПЗП проводить не следует;
- приготовление 10–15 %-ного раствора ингибитора в бойлере или мерной емкости агрегата ЦА-320;
- нагнетание раствора ингибитора в ПЗП (при закрытом затрубе) агрегатом ЦА-320;
- продавка раствора ингибитора в пласт водой (при закрытом затрубе) агрегатом ЦА-320;
- реагирование: скважину закрывают и на 6–12 ч для того, чтобы ингибитор адсорбировался на породе пласта;
- подъем технологических НКТ и спуск подземного оборудования;
- запуск скважины и вывод ее на рабочий режим.

Когда ПЗП используют как естественный дозатор для ингибиторов коррозии, при расчете массы (веса) ингибитора для нагнетания в ПЗП принимают во внимание эмпирическое правило «одной третьей» (см. гл. 2, разд. 2.6): третья часть закачанного в ПЗП ингибитора коррозии необратимо адсорбируется на породе пласта (при нескольких первых обработках), третья часть закачанного в ПЗП ингибитора коррозии выносится за первые несколько суток (от 3 до 15) после начала работы скважины, и только оставшаяся треть закачанного в ПЗП ингибитора коррозии выносится длительное время. Расчет массы (веса) ингибитора коррозии для нагнетания в ПЗП производят по формуле:

$$M_{\text{ИКПЗП}} = 3 C_{\text{ИК}} Q_{\text{СЖ}} t_{\text{В}} 1000^{-1}, \quad (3.10)$$

где $M_{\text{ИКПЗП}}$ – масса (вес) ингибитора коррозии для нагнетания в ПЗП, кг; $C_{\text{ИК}}$ – концентрация ингибитора коррозии в водной фазе продукции скважины, обеспе-

чивающая в данной системе требуемый (заданный) защитный эффект или ОСК, мг/л (\approx г/т); $Q_{\text{сж}}$ – дебит скважины по жидкости, м³/сут (\approx т/сут); $t_{\text{в}}$ – планируемое время выноса ингибитора из пласта, сут (обычно не более 90 сут); 1000^{-1} – множитель перевода граммов в килограммы; 3 – коэффициент правила «одной третьей». После 2–3 обработок скважины одним и тем же ингибитором коррозии коэффициент 3 может быть заменен коэффициентом 3/2, так как из-за насыщения породы пласта ингибитором прекратится его необратимая адсорбция.

Период активного ингибирования, т.е. *фактическое время выноса ингибитора в количестве, достаточном, чтобы концентрация ингибитора коррозии в водной фазе продукции скважины была не ниже $C_{\text{ик}}$* , не равен планируемому времени выноса ингибитора из пласта. Период активного ингибирования зависит от дебита скважины: при малых дебитах период активного ингибирования больше $t_{\text{в}}$, при больших – меньше. Авторы проанализировали данные, полученные после 214 обработок методом нагнетания раствора ингибитора коррозии в ПЗП 87 скважин нескольких месторождений. Скважины работали из различных пластов и имели дебиты от 30 до 550 м³ жидкости в сутки при обводненности добываемой продукции 40–98 % объемн. При соблюдении описанной выше технологии обработки скважин методом нагнетания раствора ингибитора коррозии в ПЗП и использовании формулы (3.10) для расчета массы ингибитора с планируемым временем выноса равным 90 сут, период активного ингибирования составляет: при дебите скважины 30 м³/сут – ~ 165 сут; 90 м³/сут – ~ 100 сут; 140 м³/сут – ~ 60 сут; более 140 м³/сут – не превышает 60 сут.

При дебитах скважин от 30 до 140 м³/сут период активного ингибирования можно приблизительно рассчитать по формуле:

$$0,004(Q_{\text{сж}})^2 - 1,6Q_{\text{сж}} + 210. \quad (3.11)$$

В течение периода активного ингибирования при правильно подобранном ингибиторе коррозии защитный эффект ингибирования, получаемый на образцах контроля коррозии весовым методом, устанавливаемых в трубопроводах от скважин до ГЗУ, в 85 % случаев составляет 86–95 %, а ОСК в условном пересчете на глубину коррозии – 0,006–0,050 мм/год.

Типичные кривые изменения концентрации ингибитора коррозии в водной фазе продукции скважин во времени после обработок скважин методом нагнетания раствора ингибитора в ПЗП приведены на рис. 3.13.

Обе скважины одного из месторождений Нижневартовского района были обработаны одним и тем же ингибитором коррозии. $C_{\text{ик}}$ для скважины А была принята равной 20 мг/л, для скважины В – 30 мг/л. Дебиты скважин по жидкости составляли: А – 182 м³/сут (обводненность 83 % объемн.), В – 130 м³/сут (обводненность 60 % объемн.). Ингибитор коррозии в ПЗП нагнетали в виде 10 %-ного раствора в технической воде. Массу ингибитора рассчитывали по формуле (3.10), приняв $t_{\text{в}} = 90$ сут. Для скважины А $M_{\text{икПЗП}} = 3 \cdot 20 \cdot 182 \cdot 90 / 1000 = 982,8$ кг (~ 1000 кг); для скважины В $M_{\text{икПЗП}} = 3 \cdot 30 \cdot 130 \cdot 90 / 1000 = 1053$ кг (~ 1100 кг). Вынос инги-

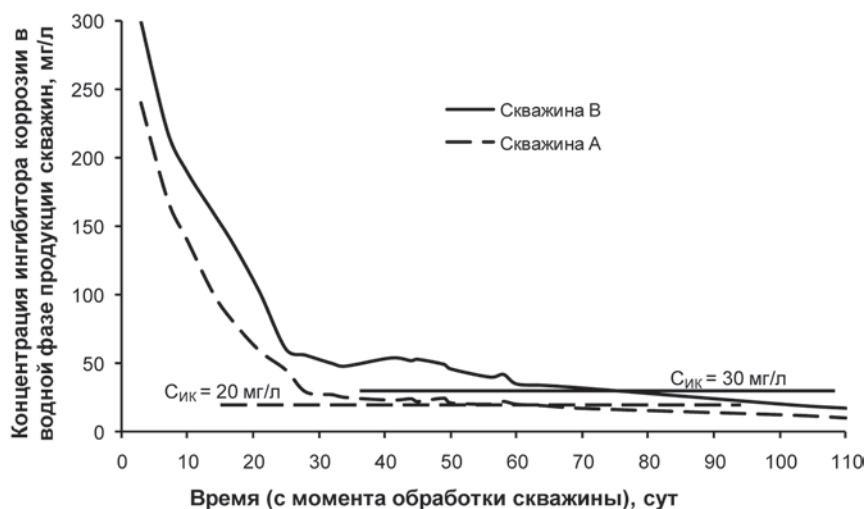


Рис. 3.13. Изменение концентрации ингибитора коррозии в водной фазе продукции скважин во времени после обработок скважин методом нагнетания раствора ингибитора в ПЗП. Скважины запущены в работу на третьи сутки после обработок ингибитором коррозии

битора коррозии из скважины А за 107 дней после начала ее работы составил 655 кг, причем за первые 11 дней – 314 кг, из скважины В – 820 кг, за первые 15 дней – 335 кг, что с учетом погрешности измерения концентрации ингибитора коррозии в водной фазе продукции скважин (15–20 %) хорошо иллюстрирует правило «одной третьей». Период активного ингибирования скважины А составил около 60 сут, на 61-е сут после начала работы скважины концентрация ингибитора коррозии в водной фазе продукции скважины снизилась до 19 мг/л, что меньше заданной $C_{ик} = 20$ мг/л (см. рис. 3.13). Период активного ингибирования скважины В составил около 72 сут (см. рис. 3.13), расчет по формуле (3.11) дает значение периода активного ингибирования 70 сут. В обоих случаях концентрации ингибитора коррозии в водной фазе продукции скважин на 90-е сут после начала работы скважин были меньше соответствующих $C_{ик}$ примерно в 1,5 раза.

Следует отметить, что при обработках скважин методом нагнетания раствора ингибитора коррозии в ПЗП достигается защита внутренней поверхности НКТ и трубопровода от скважины до ГЗУ, а также внутренних деталей насоса УЭЦН, но не внешней поверхности корпусов насосов и двигателей УЭЦН. На рис. 3.14 показана мейза-коррозия корпуса насоса УЭЦН из скважины, подземное оборудование которой защищали методом нагнетания раствора ингибитора коррозии в ПЗП. Максимальная глубина проникновения мейза-коррозии 26 мм/год. УЭЦН отказала через 85 сут после начала работы скважины. Причина отказа – выход из строя двигателя УЭЦН вследствие сквозной мейза-коррозии корпуса, при этом период активного ингибирования скважины был не менее 80 сут.



Рис. 3.14. Мейза-коррозия корпуса насоса УЭЦН. Максимальная глубина проникновения коррозии 26 мм/год (г. Нижневартовск, 2000 г.)

Технология обработки скважин методом периодической подачи раствора ингибитора коррозии в затрубное пространство скважин является более простой по сравнению с описанной выше технологией нагнетания раствора ингибитора в ПЗП. Отчасти поэтому она и распространена более широко. Ингибитор коррозии подают в затрубное пространство скважин также в виде 10–15 %-ного раствора в нефти или воде. Преимущество данной технологии по сравнению с технологией нагнетания раствора ингибитора в ПЗП заключается в том, что обработки можно производить периодически при эксплуатации скважин, а не только во время подземных ремонтов скважин. Недостатком является необходимость более частых (в среднем один раз в 30 сут) обработок. Технологию периодической подачи раствора ингибитора коррозии в затрубное пространство скважин используют также для защиты от коррозии подземного оборудования скважин с большим межремонтным периодом.

Технология периодической подачи раствора ингибитора в затрубное пространство скважин состоит из следующих основных операций:

- выбор ингибитора и определение его концентрации, обеспечивающей в данной системе необходимый защитный эффект или ОСК;
- расчет массы ингибитора для подачи в затрубное пространство скважины и расчет объема нефти (воды) для приготовления 10–15 %-ного раствора ингибитора;

– приготовление раствора ингибитора в бойлере или мерной емкости агрегата ЦА-320;

– подача раствора ингибитора в затрубное пространство скважин агрегатом ЦА-320 без остановки УЭЦН.

Расчет массы (веса) ингибитора для подачи в затрубное пространство скважины производят по формуле:

$$M_{\text{ИКЗТ}} = 2C_{\text{ИК}} Q_{\text{СЖ}} t_0 1000^{-1}, \quad (3.12)$$

где $M_{\text{ИКЗТ}}$ – масса (вес) ингибитора коррозии для подачи в затрубное пространство скважины, кг; t_0 – периодичность обработок скважины, сут; 1000^{-1} – множитель перевода граммов в килограммы; 2 – коэффициент, учитывающий, что около половины ингибитора выносится за первые несколько суток. Период активного ингибирования после обработки скважины методом подачи раствора ингибитора в затрубное пространство зависит от дебита скважины, динамического уровня жидкости в затрубном пространстве, газового фактора и глубины спуска УЭЦН. Для добывающих скважин нефтяных месторождений Западной Сибири период активного ингибирования после их обработок методом периодической подачи раствора ингибитора коррозии в затрубное пространство составляет 15–50 сут (если высота столба жидкости в затрубном пространстве над УЭЦН составляет 1000–1400 м). Такой же, следовательно, должна быть и периодичность обработок. Для конкретной скважины период активного ингибирования определяют экспериментально, контролируя либо концентрацию ингибитора коррозии в водной фазе продукции скважины (так, чтобы она была не ниже $C_{\text{ИК}}$), либо защитный эффект ингибирования в трубопроводах от скважин до ГЗУ (с помощью образцов контроля коррозии весовым методом). Защитный эффект ингибирования должен быть не менее 86 %, а ОСК в условном пересчете на глубину коррозии не более 0,05 мм/год.

Типичная кривая изменения концентрации ингибитора коррозии в водной фазе продукции скважины во времени после обработки скважины методом подачи раствора ингибитора коррозии в затрубное пространство приведена на рис. 3.15. Дебит скважины составлял 230 м³/сут, обводненность – 88 % объемн. Массу ингибитора коррозии рассчитывали по формуле (3.12), приняв $t_0 = 19$ сут, $C_{\text{ИК}} = 25$ мг/л. $M_{\text{ИКЗТ}} = 2 \cdot 25 \cdot 230 \cdot 19 / 1000 = 218,5$ кг (~220 кг). Ингибитор в затрубное пространство скважины подавали в виде 10 %-ного раствора в воде. Вынос ингибитора с добываемой жидкостью за 20 сут после обработки составил 184 кг. Так как погрешность измерения концентрации ингибитора коррозии в добываемой жидкости достаточно высока (15–20 %), то вынос можно считать близким к массе закачанного ингибитора. За первые пять дней с добываемой жидкостью было вынесено ~106 кг ингибитора. На 20-е сут после первой обработки скважина была обработана повторно. Вид кривой изменения концентрации ингибитора коррозии в водной фазе продукции скважины во времени после повторной обработки практически не изменился, поскольку не изменились основные параметры, влияющие на вынос ингибитора: дебит скважины, динамический уровень жидкости в затрубном пространстве, газовый фактор и глубина спуска УЭЦН.

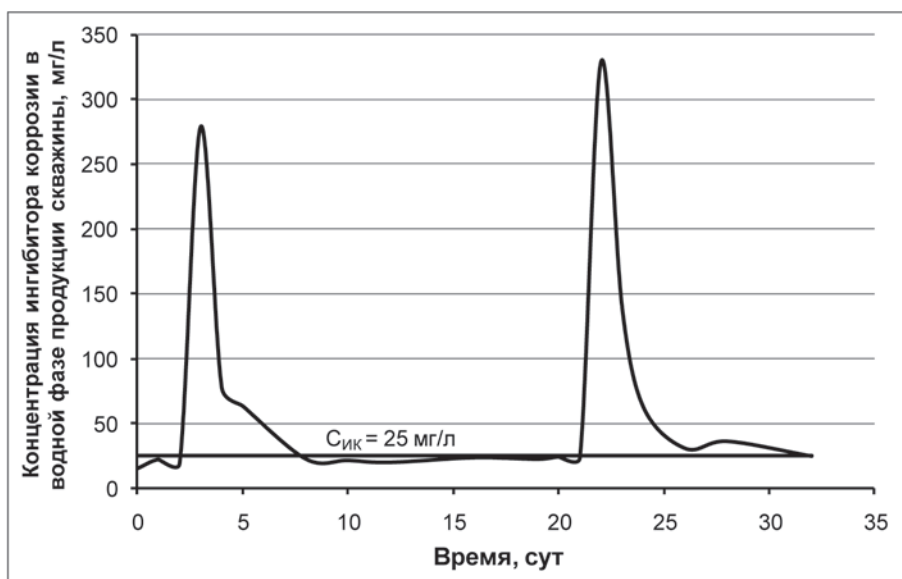


Рис. 3.15. Изменение концентрации ингибитора коррозии в водной фазе продукции скважины во времени после обработки скважины методом подачи раствора ингибитора в затрубное пространство

Существует мнение, что обе описанные выше технологии защиты подземного оборудования добывающих скважин ингибиторами коррозии – периодическое нагнетание раствора ингибитора в ПЗП и периодическая подача раствора ингибитора коррозии в затрубное пространство – имеют один и тот же недостаток – «непроизводительное» расходование реагента, так как в первом случае третья часть закачанного в пласт ингибитора коррозии выносится за первые несколько суток, а во втором – за первые несколько суток выносится около половины ингибитора, поданного в затрубное пространство скважины. В действительности эти особенности технологий не являются недостатками и расход ингибитора коррозии с точки зрения получения максимального защитного эффекта нельзя называть непроизводительным. При использовании обеих технологий их особенности приводят к тому, что формирование защитной пленки ингибитора коррозии на металлических поверхностях (адсорбция ингибитора) в течение нескольких суток протекает при концентрации ингибитора коррозии, намного превышающей $C_{ик}$, а в дальнейшем концентрация ингибитора коррозии $C_{ик}$ поддерживает сплошность защитной пленки. Наличие такой ударной концентрации ингибитора коррозии, безусловно, усиливает его защитное действие, что доказано как лабораторными исследованиями (см., например, [81]), так и многолетней практикой защиты промысловых трубопроводов ингибиторами коррозии.

Технология периодической подачи раствора ингибитора коррозии в затрубное пространство скважин также не обеспечивает эффективной защиты от коррозии внешней поверхности корпусов насосов и двигателей УЭЦН в скважинах.

Наиболее простой и экономичный способ защиты от внешней коррозии корпусов насосов и двигателей УЭЦН – применение защитных покрытий. При всем многообразии защитных покрытий (как российских, так и импортных), разработанных к настоящему времени, лишь немногие из них можно успешно применять в тех условиях, в которых работают УЭЦН: повышенные давление и температура и высокие скорости потока коррозивной среды. Происходит вздутие и отслаивание покрытий, образование глубоких (до металла) царапин и трещин в результате скользящих ударов при спуске УЭЦН в скважины, ухудшение теплоотдачи корпусов двигателей, приводящее к их перегреву и выходу из строя. На нефтяных месторождениях Западной Сибири и Урало-Поволжья были испытаны различные защитные покрытия и технологии их нанесения: холодное цинкование, электроискровое напыление, ряд импортных полимерных покрытий. По совокупности качеств, которыми должно обладать защитное покрытие для корпусов насосов и двигателей УЭЦН, лучшим, на наш взгляд, является композиционное покрытие, разработанное ЗАО «Волкомпани» (г. Екатеринбург). Покрытие представляет собой композит на основе эпоксидной смолы, модифицированной кремнийорганическими соединениями. В тех скважинах, где УЭЦН выходили из строя за 85 сут из-за сквозной мейза-коррозии корпусов насосов и двигателей (рис. 3.14), УЭЦН, защищенные покрытием ЗАО «Волкомпани», работали более 400 сут. При подъеме и внешнем осмотре УЭЦН не обнаруживали вздутий, вспучиваний, трещин или отслаивания покрытия. Коррозия в продольных царапинах, возникающих в результате скользящих ударов при спускоподъемных работах, отсутствовала, т.е. высокая механическая прочность покрытия предотвращает появление глубоких (до металла) царапин. Технология нанесения покрытия состоит из следующих операций:

- удаление жировых и масляных загрязнений до степени 1 по ГОСТ 9.402–80;
- обработка металлической поверхности однооборотным абразивом до степени 2 по ГОСТ 9.402–80 или SA-2,5 по ИСО 8501–1–1988;
- обеспыливание обработанной поверхности (наличие влаги на обработанной поверхности не допускается);
- приготовление композита;
- нанесение 1–3 слоев покрытия безвоздушным или пневматическим распылением (с промежуточной сушкой каждого слоя по определенным режимам);
- окончательная сушка покрытия;
- термообработка внешнего слоя покрытия открытым пламенем;
- контроль сплошности (ГОСТ 9.302–79), толщины и адгезии (ГОСТ 15140–78) покрытия.

3.11. ЗАЩИТА ТРУБОПРОВОДОВ ИНГИБИТОРАМИ КОРРОЗИИ

В этом разделе термином «трубопроводы» мы будем обозначать следующие объекты:

– трубопроводы ССН нефтяных месторождений, транспортирующие обводненную нефть от кустов скважин до пунктов сбора – ДНС, УПН, УПСВ, КСП, ЦПС;

– межпромысловые трубопроводы, транспортирующие обводненную или частично подготовленную нефть от одних ПС до других;

– трубопроводы, транспортирующие обводненную или частично подготовленную нефть от ПС до товарных парков;

– трубопроводы, транспортирующие подготовленную нефть до товарных парков или коммерческих узлов учета нефти.

Задача организации эффективной защиты трубопроводов от внутренней коррозии ингибиторами коррозии состоит в том, чтобы в перекачиваемой по трубопроводу жидкости создать и поддерживать концентрацию ингибитора коррозии не ниже $C_{икж}$ ($C_{икж}$ – концентрация ингибитора коррозии в жидкости, обеспечивающая в данной системе необходимый защитный эффект или ОСК; $C_{икж}$ связана с $C_{ик}$ соотношением $C_{ик} = (100 \cdot C_{икж}) / (n + L_{нв} \cdot (100 - n))$, где n – объемная обводненность продукции, %).

Технология защиты трубопроводов от внутренней коррозии ингибиторами коррозии состоит всего из двух операций:

– выбор ингибитора коррозии (в том числе и его типа: водорастворимый, вододиспергируемый, нефтерастворимый) и определение его концентрации, обеспечивающей в данной системе необходимый защитный эффект или ОСК;

– подача ингибитора коррозии в защищаемые трубопроводы тем или иным способом.

Для эффективной защиты трубопроводов от внутренней коррозии ингибиторами важнейшим моментом является правильный выбор ингибитора коррозии в зависимости от структуры газожидкостного потока, существующей в защищаемом трубопроводе. Даже абсолютная величина $C_{икж}$ в большой степени зависит от того, насколько данный ингибитор коррозии подходит к структуре газожидкостного потока. Например, при защите от внутренней коррозии протяженного (10–15 км) трубопровода, транспортирующего обводненную нефть, в котором структура газожидкостного потока соответствует одной из структур на рис. 3.2а–г (т.е. происходит отделение воды в отдельную фазу), водорастворимым ингибитором коррозии $C_{икж}$ для высокоэффективных реагентов составит 15–30 г/т. Если для защиты такого трубопровода выбран вододиспергируемый реагент, то $C_{икж}$ будет в 2–10 раз выше, а при использовании нефтерастворимого ингибитора коррозии добиться эффективной защиты по всей длине трубопровода, скорее всего, вообще не удастся²⁷. Поэтому при организации защиты трубопроводов от внутренней коррозии ингибиторами коррозии первым шагом является хотя бы приблизительное определение структуры газожидкостного потока, существующей в этих трубопроводах. Важно выяснить, происходит на каком-либо участке трубопровода отделение воды в отдельную фазу или нет. Для этого можно использовать как расчетные

²⁷ В данном случае речь идет о непрерывной подаче ингибитора коррозии в трубопровод.

методы [6, 48, 82 и др.], так и прямые измерения – послойный (через 5–10 см) отбор проб жидкости из трубопровода с помощью пробоотборных устройств. Если в пробах с различных уровней содержится только эмульсия и газ, то отделения воды в отдельную фазу не происходит.

Места отбора проб (по длине трубопровода) следует выбирать там, где отделение воды в отдельную фазу наиболее вероятно: на пониженных участках трассы трубопровода. Отбор проб желательно производить во время минимального, в пределах средней технологической загрузки трубопровода, расхода жидкости. Общие рекомендации по выбору типа ингибитора коррозии (нефтерастворимый, водорастворимый или вододиспергируемый) в зависимости от структуры газожидкостного потока, существующей в защищаемом трубопроводе, даны выше (см. разд. 3.8). Часто бывает так, что на начальном участке телескопического (т.е. построенного из труб различного диаметра с увеличением диаметра труб от начала к концу трубопровода) трубопровода ССН, построенного из трубы малого диаметра (114 или 169 мм), структура газожидкостного потока соответствует одной из структур на рис. 3.2д–з и отделения воды в отдельную фазу не происходит. Далее по мере подключения к этому трубопроводу трубопроводов от других кустов скважин (система трубопроводов ССН типа «дерево») и увеличения диаметра трубы до 325, 426 или 530 мм структура газожидкостного потока изменяется, и вода выделяется в отдельную фазу. При защите такого трубопровода от внутренней коррозии наилучшие результаты даст использование двух различных ингибиторов – нефтерастворимого для начального участка и водорастворимого (или вододиспергируемого, в зависимости от обводненности продукции) для участков, где происходит отделение воды в отдельную фазу. Точки подачи ингибиторов коррозии в трубопровод должны быть соответственно разнесены по длине трубопровода, а ингибиторы должны быть совместимы между собой, т.е. нефтерастворимый ингибитор не должен ухудшать защитных свойств водорастворимого (или вододиспергируемого) ингибитора. Идеальный случай – ингибиторы должны давать синергетический эффект.

Иногда тип ингибитора коррозии приходится выбирать в зависимости от способа его подачи в трубопровод.

Общеизвестны следующие способы подачи ингибиторов коррозии в защищаемые трубопроводы [6, 48, 65]:

- непрерывная подача – ингибитор коррозии постоянно дозируют в трубопровод в таком количестве, чтобы его концентрация в перекачиваемой жидкости была не ниже $C_{икж}$;

- периодическая подача ударной концентрации ингибитора коррозии – ингибитор коррозии периодически кратковременно дозируют в трубопровод, периодичность обработок определяют экспериментальным путем;

- рассредоточенная подача (применяется только для защиты трубопроводов разветвленных систем сбора нефти) – ингибитор коррозии периодически подают

в затрубное пространство нескольких скважин, расположенных на разных кустах месторождения, и одновременно постоянно дозируют в ряд трубопроводов.

Количество ингибитора коррозии, периодически подаваемого в затрубное пространство скважин и постоянно дозируемого в трубопроводы, должно быть таким, чтобы с учетом выноса его из скважин суммарная концентрация ингибитора коррозии в жидкости большинства трубопроводов ССН в каждый момент времени была не ниже $C_{\text{икж}}$.

Непрерывную и периодическую подачу ингибиторов коррозии в трубопроводы обычно осуществляют блочными автоматизированными дозировочными установками.

Итак, выбор технологии защиты трубопроводов ингибиторами коррозии – это выбор типа ингибитора коррозии в зависимости от структуры газожидкостного потока, существующей в защищаемом трубопроводе, и выбор способа его подачи в трубопровод, или, наоборот, сначала выбор способа подачи ингибитора коррозии в трубопровод и в зависимости от способа подачи выбор типа ингибитора коррозии.

Более простой для алгоритмирования является задача защиты от внутренней коррозии межпромысловых трубопроводов и трубопроводов, транспортирующих обводненную или частично подготовленную нефть от ПС до товарных парков. Если в таких трубопроводах структура газожидкостного потока соответствует одной из структур на рис. 3.2д–з и отделения воды в отдельную фазу не происходит, то наибольший эффект даст использование нефтерастворимых ингибиторов коррозии при непрерывной подаче. Возможна также и периодическая подача ударной концентрации нефтерастворимого ингибитора коррозии. Эту технологию следует применять только для протяженных (10 км и более) трубопроводов. Цель периодической подачи нефтерастворимого ингибитора коррозии состоит в том, чтобы нанести его на стенки трубопровода в достаточно высокой концентрации, так, чтобы в перерывах между периодическими обработками количества ингибитора, нанесенного на стенки трубопровода, было достаточно для надежной защиты металла от коррозии. Для протяженных трубопроводов количество ингибитора коррозии на одну обработку при периодической (кратковременной!) подаче принимают равным объему прямого цилиндра диаметром, равным внутреннему диаметру трубопровода, и высотой 30–40 внутренних диаметров трубопровода. Например, для трубопровода $\varnothing 426$ мм с толщиной стенки 8 мм количество ингибитора коррозии на одну обработку составит: $((\pi(426 - 16)^2)/4) \cdot (30 - 40) \cdot (426 - 16)/10^6 \approx 1600 - 2200$ л. При длине трубопровода 10 км удельный расход ингибитора на 1 м² поверхности трубы составит 100–150 г. Кроме того, и это очень важно, при указанном способе расчета количества ингибитора на одну обработку ингибитор будет перемещаться по трубопроводу в виде пробки, которая не размоется, т.е. не растворится полностью в транспортируемой по трубопроводу жидкости, что обеспечит равномерное нанесение реагента на стенки трубопровода по всей его длине. Если длина трубопровода составляет 30–40 км, то при расчете количе-

ства ингибитора на одну обработку высоту прямого цилиндра принимают равной 50–60 внутренним диаметрам трубопровода. Периодичность обработок определяют экспериментально по данным коррозионного мониторинга: $z_{\text{ик}}$ должен быть не менее 86 %, а ОСК в условном пересчете на глубину коррозии не более 0,05 мм/год. Обычно периодическую подачу ударной концентрации ингибитора коррозии в трубопровод осуществляют с интервалом 20–30 сут.

Когда структура газожидкостного потока в межпромысловых трубопроводах и трубопроводах, транспортирующих обводненную или частично подготовленную нефть от ПС до товарных парков, соответствует одной из структур на рис. 3.2.а–г и вода отделяется в отдельную фазу, наиболее эффективно будут работать водорастворимые ингибиторы коррозии при непрерывной подаче. Непрерывную подачу водорастворимого реагента начинают с концентрации, превышающей $C_{\text{ик}}$ в 2,0–2,5 раза. Повышенную концентрацию водорастворимого ингибитора коррозии подают в трубопровод в течение времени, за которое жидкость проходит от начала до конца трубопровода. После этого подачу реагента снижают до $C_{\text{ик}}$. В случае невозможности осуществить непрерывную подачу водорастворимого ингибитора коррозии следует применять периодическую подачу ударной концентрации ингибитора коррозии. Здесь мы сталкиваемся с ситуацией, когда выбор типа реагента зависит от способа его подачи в трубопровод. Дело в том, что водорастворимые ингибиторы коррозии практически не обладают последствием или обладают им лишь в малой степени. Последствием ингибитора коррозии называют его способность предотвращать или значительно снижать коррозию металла в течение некоторого времени после того, как концентрация ингибитора коррозии в коррозионной среде, первоначально равная или превышающая $C_{\text{ик}}$, станет равной нулю. Водорастворимые ингибиторы коррозии, в отличие от нефтерастворимых и вододиспергируемых, легко десорбируются с поверхности металла как в водную, так и в углеводородную фазы, не содержащие этих реагентов в необходимых концентрациях. Поэтому для периодической подачи ударной концентрации ингибитора коррозии в указанные трубопроводы (с выделением воды в отдельную фазу) следует использовать не водорастворимые, а нефтерастворимые ингибиторы коррозии. Количество ингибитора коррозии на одну обработку рассчитывают так же, как приведено выше, а периодичность обработок определяют экспериментально по данным мониторинга коррозии.

Для защиты от внутренней коррозии трубопроводов ССН периодическую подачу ударной концентрации ингибиторов коррозии применяют редко: более высокий защитный эффект здесь достигается непрерывной подачей реагентов, что отмечено и в [6].

ССН большинства месторождений России являются разветвленными (тип «дерево»), с двумя и более подключениями к ПС (рис. 3.16 – реальная ССН нефтедобывающего предприятия Западной Сибири). Для выполнения гидродинамических расчетов параметров движения газожидкостного потока по трубопроводам таких систем, а также для их анализа с точки зрения защиты трубопроводов от

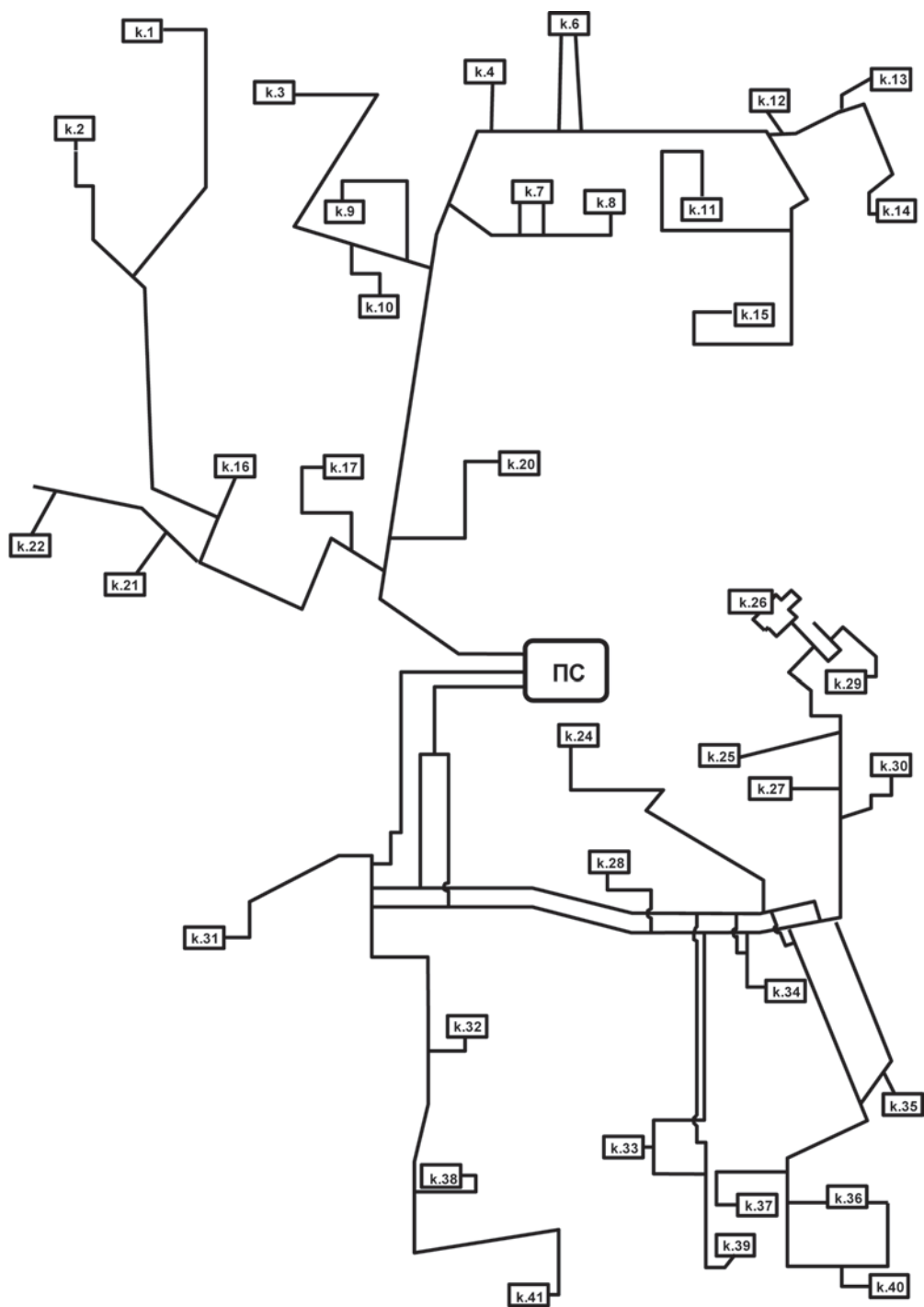


Рис. 3.16. Система сбора нефти нефтедобывающего предприятия Западной Сибири

внутренней коррозии в [48] было введено понятие «направление нефтегазосбора». В [8] авторы уточнили определение понятия «направление нефтегазосбора» и назвали его «направление системы сбора нефти месторождения».

Направление системы сбора нефти месторождения (далее направление) – это система кустов скважин и трубопроводов месторождения, соединяющих эти кусты с ПС, имеющая трубопровод (или несколько таких трубопроводов), подключенный к ПС, и отличающаяся тем, что движение газожидкостной смеси по трубопроводам этой системы не зависит от движения газожидкостной смеси по любым другим трубопроводам месторождения.

ССН на рис. 3.16 имеет два направления – кусты скважин и трубопроводы верхней части рисунка и кусты скважин и трубопроводы нижней части рисунка. Если бы куст 21 был соединен трубопроводом с кустом 31, то данная ССН состояла бы из одного направления. Выделение в ССН месторождений направлений позволяет свести сложную задачу защиты от внутренней коррозии трубопроводов всей системы сбора к двум или нескольким более простым задачам, которые можно решать последовательно или одновременно, но в определенной степени независимо друг от друга. В частности, для защиты от внутренней коррозии трубопроводов двух направлений можно использовать абсолютно разные ингибиторы коррозии, и даже такие, которые при совместном применении на одном направлении ухудшают защитное действие друг друга. Направление является минимальной структурной единицей сложной ССН, которую с точки зрения защиты трубопроводов ССН от внутренней коррозии необходимо рассматривать как единое целое. Два основных правила защиты трубопроводов направления от внутренней коррозии при непрерывной подаче реагента:

– **правило первое** (главное) – схема размещения и количество ДУ для непрерывной подачи ингибитора коррозии должны быть выбраны так, чтобы создать и поддерживать концентрацию ингибитора коррозии не ниже $C_{икж}$ прежде всего в следующих участках трубопроводов:

- а) подключенных к пункту сбора;
- б) отключение которых на время ремонта приведет к необходимости остановить добычу нефти на кустах скважин, дающих наибольшее количество нефти;
- в) транспортирующих наибольшее количество нефти;
- г) расположенных на территориях, имеющих охранный статус;
- д) переходах трубопроводов через реки и водоемы;
- е) других участках трубопроводов, нарушение герметичности которых может создать угрозу безопасности людей или нанести значительный ущерб (в том числе окружающей среде).

– **правило второе** (желательное, но не обязательное) – схему размещения и количество ДУ для непрерывной подачи ингибитора коррозии желательно выбрать так, чтобы создать и поддерживать концентрацию ингибитора коррозии не ниже $C_{икж}$ в максимальном числе участков трубопроводов направления.

Существует и **третье правило**, которое, вообще говоря, правилом не является, но которому неукоснительно следуют во всех нефтедобывающих предприятиях, – ДУ для непрерывной подачи ингибиторов коррозии размещают на кустовых площадках. Это связано с тем, что установить, подключить и обслуживать ДУ намного проще именно на кустовой площадке (примем третье правило как данность).

На первый взгляд, первые два правила защиты трубопроводов направления ингибитором коррозии звучат как благие пожелания и далеки от практики. Поэтому зачастую технологи нефтедобывающих предприятий размещают ДУ для непрерывной подачи ингибитора коррозии, руководствуясь больше интуицией, чем расчетом. Интуитивный подход приводит к тому, что реагента всегда расходуют больше, чем действительно необходимо, и защита трубопроводов от внутренней коррозии ингибиторами коррозии считается дорогим удовольствием. Типичная логика интуитивного подхода – ДУ размещают на самых дальних от ПС кустах направления (с целью создать и поддерживать концентрацию ингибитора коррозии не ниже $C_{икж}$ в максимальном количестве участков трубопроводов направления) и задают такие расходы ингибитора коррозии на каждой ДУ, чтобы в трубопроводе, подключенном к ПС, концентрация ингибитора коррозии была не ниже $C_{икж}$. Далее смотрят, во всех ли участках трубопроводов (пункты б, в и д первого правила) концентрация ингибитора коррозии не ниже $C_{икж}$. Если нет, на ближайших кустах устанавливают дополнительные ДУ. Психологически такой ход мысли понятен: если уж применять ингибитор коррозии, то нужно постараться защитить им как можно больше трубопроводов. Однако и с экономической, и с экологической (добавим, и с технической) точек зрения важно защитить не максимальное количество трубопроводов, а именно те их участки, разгерметизация которых приведет к значительным экономическим или экологическим потерям. Формально ошибка интуитивного подхода заключается в том, что желательное, но не обязательное второе правило считают более важным, чем главное, первое, правило. Между тем задача, сформулированная следующим образом: на каких кустах направления следует разместить ДУ и каким должен быть расход ингибитора коррозии на каждой ДУ, чтобы в выбранных участках трубопроводов (*подчеркнем, в выбранных, в соответствии с пунктами а–е первого правила!*) поддерживать концентрацию ингибитора коррозии не ниже $C_{икж}$ при минимальном общем расходе ингибитора коррозии – имеет одно или несколько математических решений, каким бы сложным и разветвленным ни было направление. Для расчета необходимо лишь знать объемные или массовые расходы жидкости по каждому участку трубопроводов направления, а их всегда можно либо рассчитать по одной из методик [6, 48, 82 и др.], либо оценить по дебитам кустов скважин. Правильное решение легко найти, используя средства MS Excel – приложение «Solver». Для этого ДУ с произвольными расходами ингибитора коррозии первоначально размещают на каждом кусте направления, рассчитывают по аналогии с первым правилом Кирхгофа (правило узлов) в электротехнике концентрацию

ингибитора коррозии в каждом участке трубопроводов направления, записывают эти соотношения в «Solver», в условиях (ограничениях) «Solver» устанавливают, что в определенных (в выбранных!) участках трубопроводов концентрация ингибитора коррозии больше или равна $C_{\text{нскж}}$, а сумма расходов ингибитора коррозии по всем ДУ должна быть минимальной, «Solver» выдает решение. ДУ с расходом ингибитора коррозии, равным нулю, устанавливать не следует. Заметим, кстати, что если для защиты от внутренней коррозии трубопроводов направления будут использованы ингибиторы коррозии двух типов, например нефтерастворимый и водорастворимый, то ни формулировка задачи, ни способ ее решения не изменятся.

Все сказанное выше о защите трубопроводов направления от внутренней коррозии при непрерывной подаче реагента полностью, без каких-либо оговорок, справедливо и для рассредоточенной подачи ингибитора коррозии. Единственное дополнение – появляются дополнительные «источники» ингибитора коррозии – скважины, в затрубное пространство которых периодически подают реагент. Расчет массы ингибитора коррозии для подачи в затрубное пространство скважин производят по формуле (3.12), а задача размещения ДУ и выбор скважин, в затрубное пространство которых периодически будут подавать реагент, также решается с помощью приложения «Solver». При этом в первом приближении можно принять, что в период активного ингибирования концентрация ингибитора коррозии в продукции скважин постоянна.

3.12. ЭКОНОМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ЗАЩИТЫ ТРУБОПРОВОДОВ СИСТЕМ СБОРА НЕФТИ ИНГИБИТОРАМИ КОРРОЗИИ

Металлоемкость предприятий нефтегазодобывающей отрасли является одной из самых высоких. Транспорт по трубопроводам ССН минерализованной водной фазы, содержащей углекислоту, приводит к развитию внутренней коррозии и их последующему коррозионному разрушению. Это обуславливает необходимость инвестирования дополнительных капитальных вложений и текущих издержек на мероприятия по защите от коррозии.

Решения относительно инвестирования тех или иных технических или технологических операций и мероприятий относятся к числу стратегических, и результат таких решений определяет технические и производственные возможности предприятия на длительный период. Инвестиционные решения часто принимают на основе интуитивных предпочтений, аналогий и эвристических приемов технических и экономических служб и специалистов предприятий, ответственных за данные решения. Понятно, что такой подход не всегда приводит к принятию правильных решений. Так, определение срока окупаемости, чистой текущей стоимости без учета фактора времени, правило бухгалтерского процента на полные и средние капиталовложения неплохо подходят для быстрой оценки и пред-

варительного выбора альтернативных вариантов того или иного мероприятия, но серьезные решения требуют более сложных расчетов. Следует помнить, что определить целесообразность и выгодность уже принятых решений и совершенных хозяйственных действий можно путем анализа информации бухгалтерской и технической служб, но повлиять на ход событий, возместить упущенную выгоду или вернуть инвестированный капитал уже невозможно. Таким образом, при принятии решений об инвестировании того или иного технического мероприятия необходимо, во-первых, хорошо представлять себе состав и технические особенности альтернативных вариантов данного мероприятия и, во-вторых, заранее знать обоснованную эффективность данного инвестиционного проекта, прогноз по его реализации, рекомендации по снижению и предотвращению рисков и т.д.

При выборе методов защиты от коррозии трубопроводов ССН наиболее часто альтернативными являются следующие варианты или их разумное сочетание:

- применение ингибиторов коррозии (включая службу, обеспечивающую их применение, и коррозионный мониторинг);
- использование стальных труб с повышенной стойкостью к коррозии;
- применение альтернативных металлу материалов: стеклопластик, трубы с покрытием и др.

При определении сравнительной экономической эффективности и экономического анализа тех или иных антикоррозивных мероприятий необходимо представлять их различную целевую, временную, финансовую и затратную природу. Так, трубопровод из стеклопластиковых труб, как и стальной трубопровод, выполняет прежде всего роль транспортного средства и наряду с этой главной целевой функцией служит средством защиты от коррозии. Ингибитор коррозии – это только средство защиты от коррозии. По длительности антикоррозивные мероприятия можно разделить на мероприятия постоянного и дискретного воздействия. Мероприятиями постоянного воздействия могут считаться те, которые не требуют возобновления их проведения ранее чем через год²⁸ (например, строительство трубопровода из композиционных материалов, применение защитных покрытий и т.д.). Мероприятия дискретного воздействия – это мероприятия, требующие возобновления их проведения в течение года (например, защита трубопроводов ингибиторами коррозии). С финансовой точки зрения необходимо рассматривать инвестиции на антикоррозивные мероприятия, относящиеся к *краткосрочным* финансовым ценностям – инвестиции в оборотный капитал, и к *капиталовложениям* (долговременным инвестициям) – инвестиции в основной капитал. Примером инвестиций в оборотный капитал может служить приобретение и использование ингибиторов коррозии, а пример инвестиций в основной капитал – строительство трубопровода из композиционного материала. С точки зрения издержек (затрат на производство продукции) нужно рассматривать их фиксированную (постоянную) и переменную части. К фиксированным (постоянным) издержкам относят из-

²⁸ Год как единица технологического и инвестиционного цикла, формально характеризующаяся постоянными техническими, технологическими и финансовыми показателями.

держки, не зависящие от объема производства, например приобретение или аренда оборудования, строительство трубопровода. Переменные издержки зависят от объема производства. Пример переменных издержек – издержки на приобретение ингибитора коррозии и оборудования коррозионного мониторинга²⁹. В случае экономического анализа и сравнения показателей эффективности антикоррозивных мероприятий без учета их вышеназванных особенностей результаты расчетов будут некорректны, а решения, принятые в пользу того или иного метода, будут неверными. Результат неверного решения – невозвратные издержки и упущенная выгода.

Для корректного экономического анализа инвестиционных вложений и сопоставления проектов с краткосрочными и долгосрочными инвестициями важен также учет фактора времени. Денежные поступления и траты распределены во времени. Текущая и будущая стоимость денег не тождественны – стоимость денег в каждый дискретный момент времени зависит от ряда объективных и субъективных причин (уровень инфляции, внутренняя и внешняя политика государств, колебания цен на энергоносители). Расчет экономической эффективности инвестиционных вложений, выполненный без инструментария сопоставления сегодняшних и будущих трат и поступлений, т.е. без учета фактора времени, является формальным. И последнее – учет психологического давления «цены» инвестиционных решений. Поясним, о чем идет речь. С одной стороны, технические специалисты, хорошо представляя все преимущества различных способов и методов защиты от коррозии, а также их эффективный объем, не всегда могут экономически грамотно отстоять принятие выбранного ими технического решения. С другой стороны, специалисты экономических и снабженческих служб при принятии решений руководствуются прежде всего лимитами денежных ресурсов, но не всегда представляют технические результаты (как положительные, так и отрицательные) применения того или иного метода защиты от коррозии. Следствием такого взаимного недопонимания является принятие проекта с более низкими экономическими затратами, что отнюдь не всегда верно, так как сиюминутная выгода часто оборачивается убытками, упущенной выгодой и т.д. Более того, в целом положительное стремление к экономии денежных средств предприятия и привлекательность считаться экономически грамотным специалистом бумерангом отражается на технических службах предприятия. Еще на стадии принятия технического решения технический руководитель во главу угла ставит его цену, забывая о своих прямых обязанностях – выявлении технических достоинств и недостатков данного решения, прогнозирования (в том числе и экономического) последствий его внедрения.

Рассмотрение всех вышеназванных аспектов технико-экономического анализа инвестиционных решений выходит за рамки настоящей книги и представляет собой отдельную задачу. Мы остановимся только на одном аспекте проблемы:

²⁹ Понятия фиксированных и переменных издержек не абсолютны, при определенных условиях возможен их взаимный переход.

сравнение двух альтернативных вариантов антикоррозивной защиты трубопроводов ССН, наиболее часто представляющих дилемму для технических служб нефтедобывающих предприятий, – строительство нового трубопровода (иногда с повышенной стойкостью к коррозии) и защита ингибиторами коррозии существующего трубопровода. При рассмотрении этих двух альтернативных проектов не следует забывать их различное целевое назначение. Как отмечено выше, цель строительства трубопровода – это прежде всего обеспечение транспорта нефти, а затем уже обеспечение транспорта нефти с минимальным ущербом от коррозии. Защита ингибиторами коррозии существующего трубопровода обеспечивает лишь минимальный ущерб от коррозии. При такой постановке вопроса даже без расчетов очевидно, что без дополнительных аргументов, например таких, как необходимость увеличения пропускной способности трубопровода, вызванная ростом добычи нефти или жидкости, следует принять решение об инвестициях в пользу применения ингибиторов коррозии. Дело в том, что основная часть капитальных вложений на строительство нового трубопровода (в том числе с повышенной стойкостью к коррозии) относится к его главной целевой функции транспортного средства. Поэтому строительство нового трубопровода ради его неосновной целевой функции, а именно функции транспорта нефти с минимальным ущербом от коррозии, «омертвляет» большую часть инвестиций на его строительство, относит их к безвозвратным потерям. В целом стратегия строительства новых трубопроводов (взамен уже существующих) с целью снижения издержек от коррозии (новая труба «стоит» лучше старой, на которой уже были порывы!) приводит к недоамортизации основных фондов предприятия, сумму которой приходится возмещать частью за счет увеличения себестоимости нефти, а частью из прибыли. Защита существующих трубопроводов ингибиторами коррозии позволяет снизить текущие издержки на эксплуатацию трубопроводов, повысить срок службы трубопроводов и, как следствие, свести к минимуму сумму их недоамортизации.

Приведем конкретный пример нефтедобывающего предприятия Западной Сибири (цены 2001 г.). Протяженность трубопроводов ССН, защищаемых ингибиторами коррозии, 300 км. За критерий эффективности защиты трубопроводов ССН ингибиторами коррозии была принята удельная частота порывов (разгерметизаций) защищаемых трубопроводов по причине их внутренней коррозии. Удельная частота порывов трубопроводов, эксплуатируемых от 5 до 10 лет и защищаемых ингибиторами коррозии, составляла 0,076 шт./((км·год), что не превышало максимально допустимого уровня аварийности для территорий, не имеющих охранного статуса (0,1 шт./((км·год)), т.е. ингибиторная защита с технической точки зрения функционировала эффективно. Базовый срок службы трубопроводов ССН без применения ингибиторной защиты 6 лет; минимальный срок службы трубопроводов ССН с применением ингибиторной защиты 9 лет. Средневзвешенная первоначальная стоимость 1 км трубопровода системы сбора нефти 3,7 млн руб. Норма амортизации трубопроводов ССН 8,3 % в год от первоначальной стои-

мости. Трубопроводы ССН начинают защищать ингибиторами коррозии с пятого года их эксплуатации. Среднегодовой расход ингибиторов коррозии 200 тонн при дозировке 30 г/т жидкости, средняя стоимость 1 тонны ингибитора коррозии 126 тыс. руб., среднегодовая стоимость ингибиторов коррозии 25,2 млн руб., среднегодовые затраты на защиту трубопроводов ССН ингибиторами коррозии (с учетом стоимости ингибиторов коррозии, проведения работ и затрат на коррозионный мониторинг) 35,3 млн руб.

Расчеты

Средняя недоамортизация трубопроводов ССН, %:	
без применения ингибиторной защиты	$100 - (8,3 \cdot 6) = 50,2$
с применением ингибиторной защиты	$100 - (8,3 \cdot 9) = 25,3$
Уменьшение недоамортизации трубопроводов ССН в результате применения ингибиторов коррозии, %	$50,2 - 25,3 = 24,9$
Среднегодовое уменьшение недоамортизации трубопроводов ССН в результате применения ингибиторов коррозии:	
%	$24,9 / (9 - 4) = 4,98$
в стоимостном выражении, млн руб.	$300 \cdot 3,7 \cdot 0,0498 \approx 55,3$
Среднегодовая эффективность защиты трубопроводов ССН ингибиторами коррозии в результате уменьшения недоамортизации трубопроводов в стоимостном выражении, млн руб.	$55,3 - 35,3 = 20,0$
Удельная (на 1 км трубопровода) среднегодовая эффективность защиты трубопроводов ССН ингибиторами коррозии в стоимостном выражении, тыс. руб./км	$20 / 300 \approx 66,7$
Среднегодовая стоимость защиты трубопроводов ССН ингибиторами коррозии (с учетом стоимости ингибиторов коррозии, проведения работ и затрат на коррозионный мониторинг), доля от первоначальной стоимости трубопроводов, %	$35,3 \cdot 100 / (300 \cdot 3,7) = 3,18$

Таким образом, для рассматриваемого предприятия только за счет снижения недоамортизации трубопроводов ССН в результате применения ингибиторов коррозии (т.е. без учета снижения текущих издержек на эксплуатацию трубопроводов ССН и ликвидацию порывов) ежегодный отток денежных средств уменьшается на 20 млн руб.

Нами выполнены аналогичные расчеты для нескольких других предприятий Западной Сибири, где защита трубопроводов ССН ингибиторами коррозии с технической точки зрения функционировала эффективно, т.е. удельная частота по-

рывов трубопроводов эксплуатируемых от 5 до 10 лет и защищаемых ингибиторами коррозии, не превышала 0,1 шт./ (км·год). Расчеты показали, что удельная среднегодовая эффективность защиты трубопроводов ССН ингибиторами коррозии в стоимостном выражении изменяется от 52 до 97 тыс. руб./км, а среднегодовая стоимость защиты трубопроводов ССН ингибиторами коррозии (с учетом стоимости ингибиторов коррозии, проведения работ и затрат на коррозионный мониторинг) – от 2,9 до 4,2 % первоначальной стоимости трубопроводов. Это позволяет сделать следующее важное для практики заключение: для обеспечения эффективной защиты трубопроводов ССН ингибиторами коррозии среднегодовые расходы на закупку ингибиторов, проведение работ и коррозионный мониторинг должны составлять 3,0–3,5 % от первоначальной стоимости защищаемых трубопроводов, приведенной к текущему моменту. В этом случае при правильной организации ингибиторной защиты будет достигнута как техническая, так и экономическая эффективность.

Еще одну «контрольную» цифру мы получили, рассчитав удельные затраты на защиту трубопроводов ССН ингибиторами коррозии на 1 т нефти, добытой указанными выше предприятиями. Для эффективной защиты трубопроводов ССН ингибиторами коррозии среднегодовые расходы (цены 2001 г.) на закупку ингибиторов коррозии, проведение работ и коррозионный мониторинг должны составлять 10–13 руб. на 1 т добытой нефти (или 0,33–0,42 дол. США на 1 т добытой нефти). Безусловно, контрольные значения среднегодовых расходов на защиту трубопроводов ССН ингибиторами коррозии имеет смысл относить только к тем системам сбора нефти, где внутренняя коррозия трубопроводов действительно имеет место, т.е. где в трубопроводах присутствует в достаточных количествах минерализованная водная фаза, а парциальное давление CO_2 превышает 0,001 МПа. Значительное, более чем на 30 %, превышение контрольных значений среднегодовых расходов на защиту трубопроводов ССН ингибиторами коррозии говорит о неудовлетворительной организации ингибиторной защиты даже в том случае, если достигается техническая эффективность. Причинами неудовлетворительной организации ингибиторной защиты могут быть:

- неправильный выбор ингибитора коррозии – реагент в данной системе не дает необходимого защитного эффекта или высокий защитный эффект достигается только при повышенных дозировках;
- неправильное расположение точек подачи ингибитора коррозии в трубопроводы ССН;
- отсутствие надлежащего контроля подачи ингибитора коррозии в трубопроводы и работы ДУ;
- перебои в работе ДУ;
- неправильный выбор средств и мест установки оборудования коррозионного мониторинга (или отсутствие коррозионного мониторинга);
- неправильная интерпретация данных коррозионного мониторинга.

3.13. МЕТОДЫ КОРРОЗИОННОГО МОНИТОРИНГА

Мониторинг, по определению Реймерса [83], – это организованная с прогнозно-диагностическими целями система спланированных в пространстве и времени наблюдений за состоянием реальных объектов. Такое определение в полной мере относится к коррозионному мониторингу. Максимальное приближение к объекту, постоянное слежение, всесторонний анализ, своевременное и адекватное реагирование являются неперенными атрибутами полноценного мониторинга вообще и коррозионного мониторинга в частности. Основные принципы коррозионного мониторинга: оперативный контроль, глобальный анализ и адекватное реагирование.

Существуют различные классификации методов коррозионного мониторинга [40, 84–87] по:

- *общему характеру* – лабораторные, внелабораторные (пилотные) и эксплуатационные (полевые);
- *периодичности* – периодические (визуальный, весовой, ультразвуковой, радиографический) и непрерывные (химический анализ КС, измерение электрического сопротивления);
- *продолжительности* – длительные и ускоренные;
- *отношению к объекту измерения* – прямые исследования (визуальный осмотр, химические методы, методы фиксации коррозионных центров, измерение линейных размеров) и косвенные (методы весовой, световых эффектов, фотостимулированной электронной эмиссии, теплового эффекта, механические, электрохимические, электрические (контактные), электромагнитные, ультразвуковые, радиоизотопные, оптические, радиографические);
- *показателям состояния металла* – изменение внешнего вида, потеря массы, уменьшение геометрических размеров, скорость потери массы, скорость уменьшения размеров, глубина проникновения разрушений, скорость проникновения, коэффициент неравномерности, степень повреждения поверхности, критическое статическое напряжение, время до разрушения, критическое динамическое напряжение, количество циклов до разрушения, изменение переходного сопротивления, изменение тепловых, оптических и электрических свойств.

Абсолютное большинство методов наблюдений имеют конечной целью определение интенсивности и характера коррозионных разрушений. Нас интересуют методы коррозионного мониторинга, заслуживающие внимания с точки зрения оперативного контроля коррозии силами специализированных подразделений нефтегазодобывающих предприятий. Требования к таким методам: быстрота и простота сбора и обработки результатов, возможность выполнения всего цикла работ (установка оборудования, снятие показаний, обработка результатов, анализ, выработка решения) в максимальной близости к объекту исследований. Такие методы могут быть определены как полевые. Ниже рассмотрены методы

мониторинга коррозии, попадающие в указанные рамки: весовой, электрического сопротивления и линейной поляризации, гальванический, физико-химический анализ КС.

Весовой метод

Этот метод исследования коррозии наиболее простой в реализации и достаточно представительный по получаемым результатам. При реализации этого метода предварительно взвешенный образец металла или сплава (образец контроля коррозии весовым методом) помещают в КС, по истечении заданного срока экспозиции извлекают, очищают от продуктов коррозии и взвешивают вновь. Потерю веса образца контроля коррозии весовым методом пересчитывают либо в среднеповерхностную скорость потери массы металла ($\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$), либо (условно) в глубину проникновения коррозии ($\text{мм}/\text{год}$):

$$V_{\text{КС}} = \frac{B_1 - B_2}{A \cdot D}, \quad (3.13)$$

$$V_{\text{КП}} = \frac{(B_1 - B_2) \cdot 1000 \cdot 24 \cdot 365}{A \cdot D \cdot \rho_{\text{М}} \cdot 1000}, \quad (3.14)$$

где $V_{\text{КС}}$ – среднеповерхностная скорость потери массы металла, $\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$; B_1 – начальный вес образца (до экспозиции в КС), г; B_2 – вес образца после экспозиции в КС, г; A – рабочая площадь образца, м^2 ; D – время экспозиции образца в КС, ч; $V_{\text{КП}}$ – среднеповерхностная скорость потери массы металла ($\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$) в условном пересчете на глубину коррозии $\text{мм}/\text{год}$; $\rho_{\text{М}}$ – плотность металла (сплава) образца, $\text{кг}/\text{м}^3$; 1000 – множитель перевода граммов в килограммы; 1000 – множитель перевода метров в миллиметры; $(24 \cdot 365)$ – множитель перевода часов в годы. Для образцов контроля коррозии весовым методом, изготовленных из углеродистых сталей, справедливо соотношение:

$$V_{\text{КП}} \approx 1,12 V_{\text{КС}}. \quad (3.15)$$

Скорости коррозии, рассчитываемые по формулам (3.13)–(3.15), не дают представления о неравномерности коррозии по поверхности образца, поэтому в [27] рекомендуют определять так называемый питтинговый фактор (ПФ):

$$\text{ПФ} = \frac{V_{\text{ПИТ}}}{V_{\text{КП}}}, \quad (3.16)$$

где $V_{\text{ПИТ}}$ – скорость питтинговой коррозии, измеренная по глубине питтинга, $\text{мм}/\text{год}$.

Питтингом (питтинговой или точечной коррозией) называют неравномерную коррозию металлической поверхности, имеющую форму каверн (отверстий)

[88] малого диаметра (обычно 0,1–0,3 мм или меньше), глубина которых намного превышает их диаметр. Питтингом иногда называют также отдельную каверну питтинговой коррозии. Измерить глубину питтинга можно игольчатым индикатором часового типа [84] либо более точно микрометром. Некоторые исследователи [40] считают, что по образцам контроля коррозии весовым методом невозможно получить достоверные данные о локальной и язвенной коррозиях. В [8, 32] показано, что по образцам контроля коррозии весовым методом можно составить истинное представление о локальных коррозивных повреждениях, при условии что характерный размер локализации коррозии (т.е. характерная, наиболее часто наблюдаемая площадь поперечного сечения язвы, питтинга, свища, возникающих в результате неравномерной и локальной коррозии в данных условиях) будет меньше общей площади поверхности образца.

Преимущества весового метода:

- универсальность – может быть использован в любых КС;
- высокая достоверность получаемой информации;
- простота реализации;
- нет необходимости применять специальные дорогостоящие приборы;
- возможность получения данных о неравномерной коррозии (локальной, язвенной, питтинговой, мейза-коррозии).

Ограничения:

- длительное время получения информации – от 7 сут;
- получение интегральной информации за весь период экспонирования в КС;
- невозможность получения оперативных (минуты, часы) данных об изменении коррозивности среды.

Метод электрического сопротивления

Метод основан на том, что при изменении в результате коррозии геометрических размеров металлического проводника изменяется его электрическое сопротивление, так как величина электрического сопротивления металлического проводника зависит от его геометрических размеров.

Оснащение для измерения скорости коррозии методом электрического сопротивления включает датчик с металлическим проводником, являющимся рабочим элементом датчика, и прибор для измерения электрического сопротивления. Датчик помещают в КС, и рабочий элемент корродирует. Его геометрические размеры уменьшаются, а электрическое сопротивление возрастает. По изменению электрического сопротивления рассчитывают потерю массы металла и скорость коррозии. Удельное сопротивление проводника зависит от температуры. Поэтому в датчиках электрического сопротивления используют температурную компенсацию при помощи вспомогательного элемента, аналогичного по материалу, рабо-

чему элементу, но изолированного от КС. Кроме того, датчики оснащены поверочными элементами, с помощью которых определяют их работоспособность (исправность) в целом. Отношение измеренных значений электрического сопротивления вспомогательного и поверочного элементов известно и должно оставаться постоянным при нахождении датчика в КС. Нарушение баланса свидетельствует об износе датчика и необходимости его замены.

Преимущество метода электрического сопротивления:

применим как в электролитах (водная фаза продукции скважин и трубопроводов, водонефтяная эмульсия типа «нефть в воде»), так и в жидкостях с низкой электрической проводимостью (углеводороды, водонефтяная эмульсия типа «вода в нефти»).

Ограничения:

- длительный период экспонирования датчиков в КС со средней и низкой коррозионностью для получения представительных результатов;
- получение интегральной информации за период между измерениями;
- невозможность получения оперативных (минуты, часы) данных об изменении коррозионности среды³⁰;
- ограниченная возможность получения информации о неравномерной коррозии;
- необходимость использования специальных приборов и датчиков.

Метод линейной поляризации

Этот метод называют также методом поляризационного сопротивления. Измерение скорости коррозии методом линейной поляризации производят путем измерения тока при наложении на электроды, помещенные в проводящую электрический ток КС, небольшой разности потенциалов. Электроды должны быть изготовлены из того металла (или сплава), скорость коррозии которого в данной КС хотят измерить.

Стерн и Гири показали (уравнение Стерна–Гири), что при наложении на корродирующий электрод небольшого (≤ 30 мВ) поляризующего напряжения измеряемая плотность внешнего тока линейно связана с плотностью тока коррозии. Из уравнения Стерна–Гири можно получить формулу для скорости коррозии:

$$V_K = \frac{k}{S_{эл}} \cdot \frac{I_{вн}}{\Delta U} = \frac{k}{S_{эл}} \cdot \frac{1}{R_{п}}, \quad (3.17)$$

где $S_{эл}$ – площадь электрода; $I_{вн}$ – измеряемый внешний ток; ΔU – поляризующее напряжение; k – коэффициент; $R_{п} = (\Delta U/I_{вн})$ – поляризационное сопротивление.

³⁰ В настоящее время ряд фирм производят датчики электрического сопротивления нового поколения, которые реагируют на коррозию и изменение коррозионности среды в течение 8–24 ч.

Тривиальное определение поляризационного сопротивления: R_{Π} – это сопротивление при протекании тока между корродирующими электродами при наложении на них небольшой разности потенциалов. Точное определение [88]: R_{Π} есть наклон ($dU/dI_{\text{ВН}}$) кривой потенциал–ток при потенциале свободной коррозии электрода. Очевидно, что сопротивление раствора между анодом и катодом (R_p) входит в R_{Π} . Для разных электролитов R_p может различаться в десятки раз. В связи с этим во многих публикациях поляризационное сопротивление определяют как сопротивление протеканию тока между анодом и катодом при наложении небольшого поляризующего напряжения на корродирующий электрод за вычетом сопротивления раствора. Измерение тока при наложении поляризующего напряжения на корродирующий электрод затруднено тем, что на границе электрод–раствор существует двойной электрический слой, т.е. электрическая емкость. Эквивалентная электрическая схема при измерении скорости коррозии методом линейной поляризации приведена на рис. 3.17.

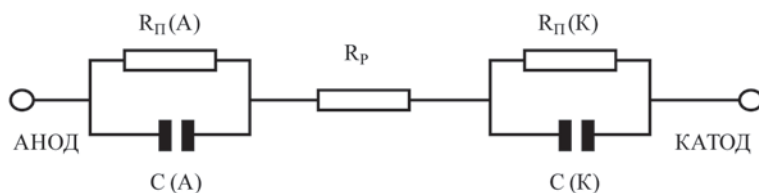


Рис. 3.17. Эквивалентная электрическая схема метода линейной поляризации

Наличие электрической емкости на границе электрод–раствор приводит к тому, что в первый момент после наложения поляризующего напряжения на корродирующий электрод величина тока $I_{\text{ВН}}$ значительно превышает его значение в стационарном режиме (рис. 3.18). Если в этот момент измерить ток $I_{\text{ВН}}$, то рассчитанная по формуле (3.17) скорость коррозии будет выше, чем реально существующая в системе при стационарном режиме.

Из рис. 3.18 видно, что правильные значения $I_{\text{ВН}}$ и скорости коррозии соответственно зависят от промежутка времени Δ , прошедшего с момента подачи поляризующего напряжения. Емкость двойного электрического слоя определяется электрохимическими свойствами системы электрод–раствор, природой электролита, наличием в электролите поверхностно-активных веществ и др. и может изменяться в широких пределах. Соответственно в широких пределах изменяется и промежуток времени Δ , необходимый для получения корректных значений $I_{\text{ВН}}$, – от нескольких секунд до десятков минут.

Преимущества метода линейной поляризации:

- быстрота получения результатов;
- возможность измерять скорость коррозии в реальном времени;

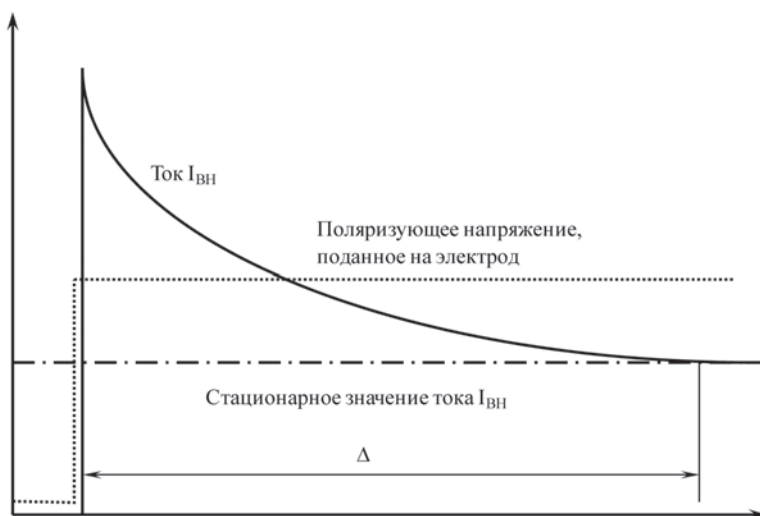


Рис. 3.18. График зависимости тока $I_{ВН}$ от времени при наложении поляризующего напряжения на корродирующий электрод

- быстрое (минуты, десятки минут) реагирование на изменение коррозивности среды³¹;
- возможность использования съемных электродов в качестве образцов контроля коррозии весовым методом, т.е. возможность реализации двух методов контроля коррозии в одном с целью повышения достоверности получаемой информации (для этого необходима периодическая, через 0,5–1,0 ч, запись показаний);
- возможность получения данных о неравномерной коррозии по состоянию поверхности электродов.

Ограничения:

- метод применим только в КС, хорошо проводящих электрический ток (водная фаза продукции скважин и трубопроводов, водонефтяная эмульсия с содержанием воды не менее 40 % объемн.);
- для получения корректных результатов необходимо перемешивание (движение) КС;
- необходимость использования специальных приборов и датчиков.

Гальванический метод

Метод основан на известном факте: при погружении двух различных металлов в электролит между ними возникает разность потенциалов. Если эти металлы

³¹ Быстрое реагирование на изменение коррозивности среды имеет большое значение, в частности, в том случае, когда тот или иной метод используют для контроля за ингибиторной защитой; если произошло аварийное отключение ДУ или концентрации ингибитора коррозии ниже $C_{ик}$, важно получить такую информацию как можно раньше, чтобы своевременно предпринять необходимые действия.

соединить проводником, возникнет электрический ток. Металл с низким потенциалом будет отдавать электроны, а металл с высоким – принимать их. Гальванический метод не позволяет измерить скорость коррозии металла в КС, его используют для определения коррозионности среды. Для этого датчик с двумя электродами, изготовленными из различных металлов или сплавов (обычно сталь и бронза), помещают в КС и микроамперметром измеряют ток, величина которого характеризует коррозионность среды.

Преимущества гальванического метода:

- быстрота получения результатов;
- быстрое (минуты, десятки минут) реагирование на изменение коррозионности среды;
- возможность изучения локальной коррозии.

Ограничения:

- метод применим в основном лишь в водных средах;
- не позволяет измерить скорость коррозии данного металла в данной КС;
- необходимость использования специальных приборов и датчиков.

Физико-химический анализ коррозионной среды

Хотя физико-химический анализ (ФХА) КС не дает напрямую значений скорости коррозии стали в исследуемой системе, именно он в подавляющем большинстве случаев является первым шагом и отправной точкой коррозионного мониторинга. Данные ФХА КС:

1) являются исходными данными для расчета прогнозных скоростей коррозии (разд. 3.1, 3.3, 3.4);

2) позволяют в считанные минуты ответить на вопросы:

- возможны ли в исследуемой системе коррозионные повреждения, которые за короткий, по сравнению с технологическим циклом, срок приведут к выходу оборудования из строя и существенному нарушению технологического процесса;
- следует ли в этой системе реализовывать комплекс мероприятий, позволяющих контролировать и экономически оправданно предотвращать коррозию, в частности применять ингибиторы коррозии;

3) позволяют в первом приближении оценить объем работ по коррозионному мониторингу и методы коррозионного мониторинга, которые могут быть использованы в исследуемой системе.

Таким образом, именно на основании данных ФХА принимают решение о необходимости организации коррозионного мониторинга.

Пример: в нефтепромысловой системе, по данным ФХА, обнаружены минерализованная водная фаза и уголекислота, причем парциальное давление CO_2 превышает 0,002 МПа. Известно (разд. 3.3, 3.4), что при таких условиях в данной системе за короткое время возможны серьезные коррозионные повреждения.

Следовательно, необходимо организовывать коррозионный мониторинг, для чего следует ответить на следующие вопросы:

– *где и в каком объеме?* В тех скважинах и трубопроводах, в которых уже присутствует минерализованная водная фаза.

– *какие методы коррозионного мониторинга могут быть использованы?* Если в трубопроводах вода выделяется в отдельную фазу, то можно использовать метод линейной поляризации и весовой, если в трубопроводах жидкость движется в виде эмульсии «вода в нефти», то предпочтительнее использовать весовой метод и метод электрического сопротивления. На скважинах, продукция которых содержит менее 0,1 % объемн. воды, проводить измерения скорости коррозии каким-либо методом пока, до обводнения продукции, не имеет смысла, и т.д.

3.14. СРЕДСТВА КОРРОЗИОННОГО МОНИТОРИНГА

Образцы контроля коррозии весовым методом

Основное требование к образцам контроля коррозии весовым методом – они должны быть изготовлены из металла, близкого по химическому составу и термической обработке к металлу нефтепромыслового оборудования, за которым предполагают вести наблюдения. Образцы контроля коррозии весовым методом рекомендуется экспонировать в КС от 60 до 90 сут [89], что дает возможность получать представительные результаты не менее четырех раз в год. В отдельных случаях, например при оценке эффективности защиты скважин или трубопроводов ингибиторами коррозии, можно сократить время экспонирования до 20–30 сут, но следует помнить, что наибольшая потеря веса образца происходит в первые несколько суток после его установки в системе.

Образцы контроля коррозии весовым методом, как правило, поставляются предварительно взвешенными (с точностью до 0,0001 г) и упакованными в герметичные пакеты с парофазным ингибитором коррозии, предотвращающим атмосферную коррозию образцов при хранении. Такие образцы предназначены для одноразового использования, в отличие от распространенных на многих российских предприятиях образцов многократного использования. Одноразовое использование позволяет создать пополняемый банк образцов, отражающий динамику изменений в наблюдаемой системе. Одноразовые образцы при необходимости легко превратить в повторно используемые при наличии технических средств для подготовки поверхности металла – шлифовального и полировального станков, дробеструйного или пескоструйного агрегатов.

Ассортимент серийно выпускаемых образцов контроля коррозии весовым методом стандартизован, что позволяет использовать продукцию различных производителей без ухудшения воспроизводимости результатов исследований. Ведущие производители – компании «Rohrback Cosasco Systems» (далее «RCS»; <http://>

www.cosasco.com), «Teledyne Cormon Ltd.» (далее «Cormon»; <http://www.cormon.com>), «Caproco» (<http://www.caproco.com>), «Cortest» (<http://www.cortest.com>), а также специализирующаяся на производстве металлических образцов контроля коррозии весовым методом компания «Metal Samples» («Cortest» и «Metal Samples» являются подразделениями компании «Alabama Specialty Products, Inc.» (ASPI), <http://www.alspi.com/ms.htm>) – выпускают следующие виды образцов контроля коррозии весовым методом.

Плоские образцы имеют прямоугольную форму и два (реже одно) отверстия для крепления на специальном держателе. Широко используют так называемые трехдюймовые (названы по основному размеру, см. рис. 1.3, 3.8, 3.10) образцы с двумя отверстиями для крепления: $73 \times 22 \times 3,2$ мм (площадь рабочей поверхности $33,0 \text{ см}^2$); $76 \times 22 \times 3$ мм; $76,2 \times 19 \times 3,2$ (площадь $30,0 \text{ см}^2$). Кроме того, изготавливают образцы уменьшенных размеров – $76,2 \times 12,7 \times 1,6$ мм (площадь $17,09 \text{ см}^2$). Выпускают удлиненные шестидюймовые образцы с двумя отверстиями: $152 \times 22 \times 3$ мм (площадь $73,5 \text{ см}^2$). Для поинтервальной установки предлагают двухдюймовые образцы: $51 \times 22 \times 3,2$ мм (площадь $21,0 \text{ см}^2$); $50,8 \times 22 \times 3,2$ мм, $50,8 \times 19 \times 3,2$ мм и $50,8 \times 25,4 \times 1,6$ мм. «Cortest» изготавливает образцы (плоские, дисковые и цилиндрические) любых размеров на заказ.

Дисковые образцы: $\varnothing 31,8$ мм, толщина 3,18 мм, отверстие для крепления – 12 мм, площадь рабочей поверхности $14,0 \text{ см}^2$.

Дисковые образцы для установки «заподлицо» (флеш-купоны) удобны для трубопроводов, в которых периодически проводят очистку внутренней поверхности с помощью скребков или запуск исследовательского оборудования: $\varnothing 31,8$ мм, толщина 3,18 мм, отверстие с фаской для крепления 7,92 мм, площадь рабочей поверхности $16,0 \text{ см}^2$; $\varnothing 31,8$ мм, толщина 3,2 мм, площадь рабочей поверхности $15,48 \text{ см}^2$.

Цилиндрические образцы: $\varnothing 6,3$ мм, длина 101,6 мм, на одном конце – наружная резьба 1/4 дюйма, площадь рабочей поверхности $21,09 \text{ см}^2$. Несколько образцов могут быть установлены в одну зону, не перекрывая потока жидкости. Не требуют ориентирования по направлению потока.

Как мы уже отмечали, металл образцов контроля коррозии весовым методом должен быть близок (по химическому составу и термической обработке) к металлу нефтепромыслового оборудования, за которым предполагают вести наблюдение. Для большинства нефтепромысловых систем «подходит» углеродистая сталь типа AISI 1018 или AISI 1020. На одном из нефтяных месторождений Западной Сибири авторы провели сравнительные испытания образцов контроля коррозии весовым методом фирмы «Cormon», изготовленных из стали AISI 1018, и образцов российского производства, изготовленных из стали 3. Обе пары образцов одновременно установили в нижнюю часть трубопровода, транспортировавшего обводненную (~30 % объемн. воды) эмульсию и экспонировали в течение 98 сут. Среднеповерхностная скорость потери массы металла в условном пересчете на глубину коррозии образцов из стали 3 составила 0,0514 мм/год, образцов фирмы

«Cormon» из стали AISI 1018 – 0,0468 мм/год, т.е. разница не превышала 10 %, что при относительно низкой скорости коррозии можно считать очень хорошим результатом. Внешний вид поверхности образцов из стали 3 и образцов из стали AISI 1018 также практически не отличался.

Для специальных условий производители предлагают стандартные образцы из других материалов. Из углеродистых сталей для низкотемпературного использования ASTM-A 350 LF2, AISI 304, 316, 410, 430, сплавов Incoloy, DuplexSS, CuNi 90/10, Cu/Ni 70/30, Monel, адмиралтейской бронзы, алюминия, из нержавеющей сталей AISI 304, 304L и 316, из меди. «Metal Samples» предлагает образцы из алюминия и его сплавов, меди и ее сплавов, инструментальных сталей, трубных сталей, чугунов, нержавеющей сталей, никелевых сплавов, чистых металлов, большого числа неметаллических материалов. По специальному заказу ведущие производители изготавливают образцы из любого материала.

Большое значение имеет обработка поверхности образцов. Обычно поверхность образцов перед поставкой подвергают пескоструйной обработке. Кроме того, изготовители предлагают образцы полированные, шлифованные и со сварочным набрызгом, образцы с шаровой обработкой металлическими или стеклянными шариками. В [90] показано, что при исследовании эффективности защиты от внутренней коррозии трубопроводов ССН ингибиторами коррозии с использованием одновременно трех видов образцов – плоских полированных, плоских с дробеструйной подготовкой поверхности и цилиндрических полированных – на последних получены данные, лучше всего коррелирующие с изменением концентрации ингибитора в системе. При невысокой среднеповерхностной скорости потери массы металла также целесообразно использовать полированные образцы: даже незначительные коррозионные повреждения можно оценить визуально.

Образцы для исследования осадкообразования. Во избежание отложения на таких образцах продуктов коррозии, мешающих исследовать отложения минеральных солей, образцы изготавливают из нержавеющей стали AISI 316. Образцы имеют те же размеры, что и обычные трехдюймовые плоские образцы, но имеют ряд отверстий разного диаметра (от 1 до 6 мм) для «выращивания» солевых отложений. Рабочая поверхность в отверстиях 33,9 см².

Образцы для исследования коррозии под напряжением напряжены в заводских условиях, для них не требуется специальных держателей, их устанавливают как обычные плоские образцы или поставляют уже на держателе в напряженном состоянии.

«Metal Samples» изготавливает плоские и дисковые образцы со сварным швом. Швы выполняют электродуговой или газовой сваркой, с флюсом или без флюса. Сварка соответствует стандартам ASTM (G30, G38, G39, G58).

Безусловно, образцы контроля коррозии весовым методом можно изготавливать и в специализированных подразделениях нефтегазодобывающих предприятий, занимающихся ремонтом оборудования и имеющих необходимые технические средства. Широко распространены цилиндрические образцы многоразового

использования с центральным отверстием для крепления. Площадь рабочей поверхности $\sim 5 \text{ см}^2$. Минусы – плохая воспроизводимость размеров, зачастую образцы изготавливают из сталей различных марок с неконтролируемым качеством обработки поверхности, что приводит к плохой воспроизводимости результатов коррозионного мониторинга.

Датчики и приборы

Ведущими производителями датчиков и приборов являются компании «RCS», «Cormon», «Caproco», «Cortest» и «Metal Samples». Все серийно выпускаемые датчики линейной поляризации и электрического сопротивления конструктивно различаются в зависимости от рабочего давления и типа устройств ввода их в трубопроводы (см. ниже).

Датчики для устройств ввода низкого давления с изменяемой длиной (adjustable) под диаметр условного прохода 25,4 мм рассчитаны на давление до 10,3 МПа и температуру до 150–260 °С. Датчики для устройств ввода высокого давления с фиксированной длиной под диаметр условного прохода 51 мм рассчитаны на давление до 41,3 МПа и температуру до 150–260 °С. Существуют и другие типы датчиков, но их нельзя устанавливать и извлекать под давлением.

Существенный и ответственный элемент коррозионного мониторинга – выбор и эксплуатация приборов, считывающих показания с датчиков. Использование того или иного прибора должно быть, с одной стороны, простым и удобным, а с другой – обеспечивать сбор информации, достаточной для дальнейшего анализа и принятия решений.

Все приборы для измерений методами линейной поляризации, электрического сопротивления и гальваническим можно в зависимости от их функциональных особенностей условно разделить на следующие группы.

Портативные приборы – компактные переносные устройства, позволяющие производить разовые замеры в «ручном» режиме. Эти приборы снабжены мягкими футлярами или имеют металлические корпуса. Питание осуществляется от щелочных батарей или аккумуляторов.

Приборы с модулем памяти (одноканальные и многоканальные) – устройства, способные считывать и накапливать получаемую информацию. Их можно устанавливать на трубопроводе постоянно или перемещать с одного трубопровода на другой в соответствии с программой мониторинга. Большинство таких приборов, которые также могут быть портативными, работают от щелочных батарей или аккумуляторов.

Трансмиттеры – устройства, устанавливаемые непосредственно на трубопровод или на удалении от него, считывающие и передающие информацию с датчиков в режиме реального времени. Трансмиттеры не накапливают и не хранят информацию.

Приборы, работающие в режиме реального времени (одноканальные и многоканальные), – устройства, позволяющие получать данные в режиме реального времени с датчиков одного типа. Их устанавливают, как правило, в операторных или диспетчерских пунктах. Получают данные либо с трансмиттеров, либо непосредственно с датчиков.

Интегрированные системы – приборы, работающие в режиме реального времени, совмещенные с компьютером и одновременно считывающие данные с датчиков различного типа (линейной поляризации, электрического сопротивления, гальванических, а также с других устройств, например датчиков температуры и давления).

Все приборы зарубежных производителей не пригодны для работы в условиях пониженных температур. Большинство из них рассчитаны на минимальную температуру окружающей среды не ниже -20°C , и только трансмиттеры «RCS» и «Cortest» позиционируются как приборы, работающие при температуре до -40°C . Этого недостатка лишена российская система «АкКорД» (ООО НПП «СОНАР», г. Пенза), работающая при температуре до -50°C при использовании специального бокса.

Датчики и приборы электрического сопротивления

Рабочие элементы датчиков электрического сопротивления выполняют в следующих модификациях: петлевые полые (трубчатые), петлевые сплошные, цилиндрические, плоские спиральные, плоские прямоугольные и др. Разные типы рабочих элементов обладают различной чувствительностью, которая обратно пропорциональна толщине рабочего элемента.

Наиболее чувствительными являются петлевые элементы. Они имеют корпус из нержавеющей стали и рабочий элемент $\varnothing 0,1\text{--}2,0$ мм из углеродистой стали. Способны регистрировать скорость коррозии от 0,025 до 2,5 мм/год, но срок их службы самый короткий. Поэтому такие датчики используют преимущественно для лабораторных исследований. Рабочие условия: температура до 260°C , давление до 250 МПа. Полые (трубчатые) элементы имеют $\varnothing 0,5\text{--}2,0$ мм, толщину стенки от 0,1 до 0,2 мм, а сплошные – внутренний диаметр 1,0–2,0 мм. Цилиндрические датчики изготавливают из углеродистой или нержавеющей стали, они работают при температуре до 260°C и давлении до 420 МПа. Длина рабочего элемента 50,8 и 101,6 мм, толщина стенки 0,25–0,50 мм. Датчики с плоскими рабочими элементами наиболее широко используют для контроля коррозии в трубопроводах или там, где объектом изучения является внутренняя поверхность труб. Они позволяют исследовать некоторые виды неравномерной коррозии. Рабочие условия: температура до 260°C , давление до 250 МПа. Толщина рабочего элемента 0,12–10 мм.

Портативные приборы. «RCS»: CORROSOMETER CK-3, «Cortest»: IN-8000, «Cormon»: IER-200, «Caproco»: модель 11290, «Metal Samples»: MS-500.

Длина кабелей не превышает 3 м, и только CORROSOMETER СК-3 работает с кабелем до 250 м. Приборы поддерживают не все виды датчиков электрического сопротивления, в основном петлевые и трубчатые.

Приборы с модулем памяти. «RCS»: CORROSOMETER СК-4 и система CORRDATA, «Cortest»: IN-8500, «Cormon»: DCU, «Metal Samples»: MS-1500E и MS-3500E. «Cortest» IN-8500 обеспечивает сбор и хранение 2000 записей со 100 датчиков, «Metal Samples» MS-500 и MS-3500E – 3100 записей со 150 датчиков.

Трансммитеры представлены одноканальными устройствами «RCS»: CORROSOMETER 4020LT, «Cortest»: IN-8101, IN-8102, IN-8101 и «Metal Samples» MS-2500E. Все приборы имеют взрывозащитное исполнение и питание от внешнего источника постоянного или переменного тока.

Приборы, работающие в режиме реального времени, – одноканальный «RCS» CORROSOMETER 4001L на базе трансмиттеров 4020LT.

Датчики и приборы линейной поляризации

Электроды датчиков линейной поляризации выпускают в основном трех модификаций. Цилиндрические (projecting), плоские торцевые, установленные заподлицо на торцевой поверхности корпуса датчика (flush), и плоские боковые, установленные заподлицо на боковой поверхности цилиндрического корпуса датчика в виде полосок (cylindrical). Наиболее чувствительными являются датчики с цилиндрическими электродами из-за относительно большой площади поверхности электродов – 4–10 см². Их используют для лабораторных исследований и реальных систем с низкой скоростью коррозии. Датчики с плоскими торцевыми электродами удобны, в частности, для трубопроводов, на которых осуществляют периодические запуски скребков, так как эти датчики могут быть установлены заподлицо со стенкой трубы и могут не перекрывать поток. Датчики с плоскими боковыми электродами предназначены для систем с высокими скоростями потока.

Электроды датчиков линейной поляризации изготавливают из металла, близкого по составу к металлу трубы. Помимо электродов из углеродистых сталей, компании «RCS» и «Cortest» предлагают электроды из нержавеющей сталей, алюминия, меди, бронзы, цинка, никеля, титана и многих других металлов и сплавов. Стандартная длина цилиндрического электрода 30–40 мм, площадь рабочей поверхности 5 см². Площадь рабочей поверхности плоских торцевых электродов 0,5 см². Производители рекомендуют заменять электроды (или датчики), когда коррозией повреждено 10–15 % их поверхности.

Лабораторные датчики линейной поляризации изготавливают компании «RCS», «Cormon» и «Metal Samples». Такие датчики имеют два стандартных цилиндрических электрода и корпус из эпоксидной смолы.

Для устройств ввода низкого давления все производители рекомендуют датчики с двумя или тремя цилиндрическими электродами. Для устройств вво-

да высокого давления предлагают датчики с двумя или тремя цилиндрическими электродами, с двумя или тремя плоскими торцевыми или плоскими боковыми электродами. Компания «Cormon» модифицировала датчики с плоскими торцевыми электродами для устройств ввода высокого давления (фиксированной длины), снабдив их раздвижным элементом. Максимальная глубина выдвижения (35 мм) позволяет несколько варьировать глубину установки датчика в трубопровод.

Помимо стандартных датчиков линейной поляризации компания «RCS» выпускает датчики CORROTEMP, измеряющие не только скорость коррозии, но и температуру. Чувствительный элемент – платиновый термометр сопротивления (100 Ом). Такие датчики используют для коррозионного мониторинга процессов, где температура играет важную роль (например, ступени нагрева нефти на ДНС, химические и нефтеперерабатывающие заводы).

Портативные приборы имеются в ассортименте всех ведущих производителей. Программируемый цикл измерений от 20 с до 20 мин. Приборы имеют один диапазон измерений. Пределы измерения скорости коррозии большинства приборов 0,0025–5,0 мм/год. Большинство портативных приборов имеют кабель соединения прибора с датчиком не длиннее 3 м. Помимо скорости коррозии, приборы «RCS» измеряют питтинговый фактор, а модели Corratер 9000 и Corratер 9000HS измеряют также температуру и электрическую проводимость среды. Приборы «Cormon» и «Metal Samples» имеют встроенные нуль-амперметры, т.е. могут считывать показания с гальванических датчиков. Следует особо отметить, что прибор «Cormon» IPR-200 снабжен крайне неудобным (особенно в условиях пониженной температуры) управлением мембранного типа.

Приборы с модулем памяти представлены моделями «RCS»: Corratер SCS-1, Corratер SCA-1L и системой CORRDATA, «Metal Samples»: MS-1500L и MS-3500L, «Cormon»: DCU, ООО НПП «СОНАР»: «АкКорД». Приборы фирмы «RCS» Corratер SCS-1 и Corratер SCA-1L, монтируемые на трубопроводе, одноканальные и имеют кабель длиной до 18 м. Corratер SCA-1L имеет модуль памяти на 7750 записей, питание обоих приборов от переменного тока 220 В. «RCS» выпускает систему CORRDATA, состоящую из модуля накопления данных – одноканального RDC, портативных приборов для переноса накопленных данных из RDC на компьютер – Corrdата Mate и Corrdата Mate II и собственно компьютера (портативного или настольного). Модуль RDC имеет взрывозащитное исполнение, работает от аккумуляторов или внешнего источника питания и производится в двух модификациях – для измерения скорости коррозии методом линейной поляризации или методом электрического сопротивления. RDC сохраняет последние 1024 измерений (вариант для метода линейной поляризации) или 2048 измерений (вариант для метода электрического сопротивления), оснащен кабелем к датчику длиной 2,5 м. Corrdата Mate и Corrdата Mate II работают от щелочных батарей. Corrdата Mate работает только в комплекте с RDC, а Corrdата Mate II может считывать показания непосредственно с датчиков (линейной поляризации и электрического сопротивления), т.е. может быть использован как портативный прибор.

«Metal Samples» выпускает портативный прибор MS-1500L и его стационарный вариант MS-3500L. Оба прибора имеют диапазон измерений 0,0025–5,0 мм/год и объем памяти 3000 записей. Имеют кабель к датчику длиной 3 м, питание от щелочных батарей. Приборы снабжены нуль-амперметрами. «Cormon» выпускает оригинальное по исполнению устройство DCU (Data Collection Unit), которое отсутствует у других производителей. DCU состоит из собственно DCU – бокса во взрывозащитном исполнении с жидкокристаллическим дисплеем и клавишным управлением – и модуля памяти DDM (Data Dumpa Module), помещаемого внутрь бокса. Вход DCU подключают к датчику, а выход можно подключить к портативным устройствам считывания памяти, компьютеру (через специальный интерфейс) или трансмиттеру. Батареи щелочные, цикл замеров от 30 мин до 127,5 ч. К сожалению, устройство DCU унаследовало от своего портативного прототипа неудобное управление. В этом классе представлен и российский прибор «АкКорД», состоящий из измерительного блока со съемным модулем памяти на 10000 записей и блока считывания информации, передающего данные на компьютер. Прибор имеет диапазон измерения скорости коррозии от 0,0005 до 50 мм/год, программируемый цикл измерения от 1 мин до 10 ч, может работать как со своими собственными датчиками, так и с датчиками фирм «RCS» и «Cormon».

Трансммиттеры. «RCS»: Corratер 9020, 9134X и 9134W, «Cortest»: IN-3300, «Cormon»: IPR-150, «Metal Samples»: MS-2500L и MS-3011. Все приборы имеют взрывозащитное исполнение и рассчитаны на питание от внешнего источника постоянного или переменного тока. Трансммиттеры передают данные от датчиков на центральный пункт сбора информации (компьютер, прибор, работающий в режиме реального времени, или интегрированные системы). Большинство приборов предназначено для размещения непосредственно на трубопроводах и имеют кабель к датчику не длиннее 3 м. «Metal Samples» MS-3011 предназначен для удаленного размещения (в операторных пунктах). Приборы одноканальные, только Corratер 9134X и Corratер 9134W имеют четыре канала. Цикл измерения составляет от 0,1 до 100 мин, диапазон измерений: до 2,5 мм/год («Cortest» IN-3300, «Metal Samples» MS-2500L), до 0,5 мм/год («Cormon» IPR-150), до 16 мм/год («RCS» Corratер 9134X и «RCS» Corratер 9134W). «Metal Samples» MS-3011 имеет два диапазона измерений до 0,01 и до 25,4 мм/год. Трансммиттеры «Metal Samples» имеют встроенные нуль-амперметры.

Приборы, работающие в режиме реального времени. «RCS»: Corratер 9030, «Cortest»: IN-3010, IN-3011, IN-5000, IN-6010. Все приборы предназначены для размещения в операторном пункте и имеют питание от внешнего источника переменного тока. «RCS» Corratер 9030 и «Cortest» IN-3010, IN-3011 одноканальные, «Cortest» IN-5000 имеет до 8 каналов, «Cortest» IN-6010 – до 12 каналов. Приборы имеют выход на внешний компьютер или самописец. Цикл измерений от 0,5 до 60 мин. «Cortest» IN-5000 имеет встроенный нуль-амперметр.

Интегрированные системы: RCS-8, RCS ICMS, Cortest IN-5000, Cormon SYS-100, Caproco CODS-II. Системы предназначены для размещения в оператор-

ных или диспетчерских пунктах и имеют питание от переменного тока 220 В. Количество каналов информации: 8 (RCS-8, Cormon SYS-100, Cortest IN-5000), 32 (Caproco CODS-II) и до 128 каналов (RCS ICMS). Помимо обязательных для всех интегрированных систем датчиков линейной поляризации и электрического сопротивления, системы Cormon и Cortest работают с гальваническими датчиками. Caproco CODS-II рассчитан также и на сбор данных с датчиков температуры и давления. Состав и возможности интегрированных систем существенно различаются. RCS-8 предназначен для лабораторных или заводских условий. В системе Caproco CODS-II данные с датчиков поступают на модуль DAS (Data Acquisition System), который может накапливать данные или передавать их на компьютер. Cormon SYS-100 имеет три режима работы: ручной (ручное переключение каналов для отображения на дисплее), одиночный (сканирование одного канала) и автоматический (поочередное сканирование всех каналов с заранее выбранным интервалом времени). Наиболее пригодная для коррозионного мониторинга трубопроводов нефтяных месторождений интегрированная система RCS ICMS. Она представляет собой мощную компьютерную систему, имеющую возможность одновременной работы со 128 каналами. Показания датчиков поступают на центральный процессор по кабелям (до 160 м) или по линиям модемной, радио- или спутниковой связи (при значительном удалении).

Гальванические датчики и приборы

Двухэлектродный гальванический датчик можно использовать для изучения контактной коррозии, например коррозии на границе тело трубы–сварной шов. В этом случае один электрод по состоянию поверхности и электрохимическим характеристикам должен быть близок к основному металлу, а второй – к металлу сварного шва. Трехэлектродные датчики используют в основном для наблюдения за концентрацией кислорода или других веществ, контролирующих катодный процесс. В средах с кислородным контролем коррозии интенсивность гальванического тока прямо пропорциональна содержанию кислорода, что позволяет с помощью гальванического датчика измерять концентрацию кислорода по величине тока. Два одинаковых электрода применяют для изучения локальной коррозии. Дебаланс гальванического тока в этом случае трактуют как «склонность к питтингообразованию» [91]. Если этот показатель превышает значение скорости коррозии, измеренное методом линейной поляризации, то считают, что локальная коррозия представляет реальную проблему. Допускается использование в паре разных по длине и диаметру электродов, например для изучения локальной коррозии. Стандартный электрод гальванического датчика имеет \varnothing 6 мм и длину 25 мм (площадь рабочей поверхности около 5 см²). «Cortest» производит двухэлектродные датчики разной длины с электродами из углеродистой стали и сплава CuNi 90/10, нуль-амперметр IGA-100M, IN-3212.

«Согтон» выпускает датчики с электродами «Kebab», нуль-амперметр с цифровым жидкокристаллическим дисплеем и выводом данных на внешний накопитель (например, компьютер), питание от постоянного или переменного тока по выбору заказчика.

Специализированные компании («Metal Samples» и др.) производят электроды из необходимого заказчику металла или сплава любых размеров и диаметров.

Устройства ввода образцов контроля коррозии весовым методом и датчиков в трубопроводы

Российские нефтедобывающие предприятия широко используют устройство ввода типа УЗТ (устройство зондирования трубопроводов – разработка института «Гипротюменьнефтегаз») и его модификации. Устройство лубрикаторного типа состоит из задвижки с диаметром условного прохода 50 мм, привариваемой к трубопроводу (как правило, сверху) через переходной патрубком и лубрикатора. Лубрикатор состоит из бобышки с фланцем, который болтами закрепляют на другом конце задвижки, корпуса и уплотняющей гайки. Диаметр условного прохода лубрикатора 22 мм. Через такое устройство в трубопроводы можно устанавливать образцы контроля коррозии весовым методом на держателях, датчики (электрического сопротивления, линейной поляризации, гальванические) и пробоотборные трубки. Конструкция устройства позволяет изменять глубину погружения оборудования в трубопровод (верхняя, срединная либо донная часть) без его полного извлечения и замены. Это дает возможность использовать оборудование одного типоразмера на трубопроводах различного диаметра, а также выполнять послойный отбор жидкости и определять положение границ раздела вода–нефть и нефть–газ для определения структуры газожидкостного потока, существующей на исследуемом участке трубопровода.

Зарубежные производители поддерживают два стандарта устройств ввода – для низкого давления (для рабочих давлений 6,8, 10,3 или 10,5 МПа) и для высокого давления (от 25,3 до 41,3 МПа). В этих двух стандартах используют различную технологию ввода и различный набор вспомогательных средств.

Устройства ввода для низкого давления аналогичны устройству УЗТ. Комплект состоит из переходника (фитинга), привариваемого к трубопроводу, небольшого шарового крана, устанавливаемого на фитинг стационарно, лубрикатора и набора переходников для установки держателя образцов контроля коррозии весовым методом, датчиков или пробоотборных трубок. Диаметр условного прохода лубрикатора 25,4 мм. Фитинг можно приварить к трубопроводу в любом необходимом положении (сверху, снизу или сбоку), единственное ограничение – удобство последующего обслуживания. Поэтому в большинстве случаев фитинг устанавливают сверху. Установка снизу или сбоку может понадобиться для того, чтобы избежать перекрытия потока газожидкостной смеси оборудованием коррозионно-

го мониторинга, например, при периодических пусках скребков или при частых гидравлических ударах, способных деформировать установленное оборудование. Устройства ввода для низкого давления позволяют выполнять послойный отбор жидкости и определять положение границ раздела вода–нефть и нефть–газ для определения структуры газожидкостного потока. Стоимость одного комплекта значительно превышает стоимость комплекта УЗТ.

Для высокого давления устройство ввода состоит из фитинга с наружной и внутренней резьбой. Наружная резьба для привинчивания съемного шарового крана, внутренняя – для ввинчивания держателя образцов контроля коррозии весовым методом, датчиков, пробоотборной трубки либо заглушки. Фитинг можно приварить к трубопроводу в любом нужном положении. Стандартный диаметр условного прохода 51 мм. Установку (замену) держателей образцов, датчиков и т.д. в этом случае выполняют при помощи съемного шарового крана и специального извлекателя. Извлекатель представляет собой механическое приспособление для ручной установки (замены) держателей образцов контроля коррозии весовым методом, датчиков и др. Он состоит из наружного и внутреннего цилиндров, стержня с резьбовым адаптером (стержень расположен внутри внутреннего цилиндра, но жестко связан с наружным цилиндром), накидной гайки, закрепленной на внутреннем цилиндре, дренажного вентиля с манометром и съемных рукояток. Стержень с помощью резьбового адаптера можно присоединять к держателю образцов, датчикам, пробоотборной трубке, заглушке. Перед началом работ на фитинг привинчивают шаровой кран (в закрытом положении), а на него – внутренний цилиндр извлекателя. Открывают шаровой кран и приступают к извлечению или установке мониторингового оборудования. По окончании ввода(вывода) поднимают наружный цилиндр (а вместе с ним и стержень) извлекателя, закрывают шаровой кран и, сбросив при помощи дренажного вентиля остаточное давление в извлекателе, отсоединяют его от шарового крана. Далее демонтируют шаровой кран. После обслуживания на трубопроводе остается только фитинг с установленным в нем оборудованием, закрытый крышкой. Общая высота закрытого крышкой фитинга не превышает 25 см. Компактность и массивность исполнения фитинга исключают большинство возможных случайных повреждений. Существенным недостатком устройств ввода для высоких давлений является фиксированное положение мониторингового оборудования в трубопроводе. Это заставляет заранее рассчитывать размеры спускаемых держателей образцов контроля коррозии весовым методом, датчиков или пробоотборных трубок для трубопроводов разных типоразмеров (особенно при установке до нижней образующей трубы) во избежание поломок при контакте со стенкой трубы. Фиксированная длина держателей образцов, датчиков и пробоотборных трубок позволяет использовать их на трубопроводах только тех типоразмеров, для которых они рассчитаны и изготовлены. Невозможен послойный отбор газожидкостной смеси.

Чтобы установить оборудование коррозионного мониторинга на выбранном участке действующего трубопровода, необходимо тем или иным способом проде-

лать в трубопроводе отверстие, желательно без остановки трубопровода и снижения в нем давления. Для этого существуют специальные устройства «холодной»³² врезки (УХВ). УХВ позволяют прорезать отверстие в трубе любой толщины через любой стандартный фитинг. Ножи различных профилей, входящие в комплект УХВ, могут прорезать как тонкостенные, так и толстостенные трубы. С помощью корректирующих фрез исправляют отклонения в размерах или очищают предварительно прорезанные отверстия для обеспечения концентричности узлов ввода и прорезанных отверстий. УХВ работают в любом положении и режут любой металл труб нефтяного сортамента. Рабочий диапазон давлений до 25,3 МПа, рабочий диапазон температуры $-29...+93$ °С. Резку можно производить вручную или с применением электродвигателя. Перед выполнением холодной врезки следует убедиться, что целостность и толщина металла трубопровода удовлетворяют требованиям действующей нормативной документации. Для этого используют методы и приборы неразрушающего контроля, например ультразвуковые толщиномеры. Не рекомендуется производить холодную врезку, если толщина стенки трубы менее 3 мм или на металле трубы (как с внешней, так и с внутренней стороны) имеются слоистые неметаллические образования. Перед врезкой к трубопроводу необходимо приварить соответствующий фитинг. Обычно применяют электродуговую сварку с металлическим электродом. Для качественной сварки необходимо обеспечить предварительный нагрев зоны сварки до 90 °С. После наварки фитинга и перед началом резки отверстия проверяют герметичность сварного шва – выполняют опрессовку приваренного фитинга, для чего используют специальные устройства, входящие в комплект УХВ.

3.15. МОНИТОРИНГ КОРРОЗИИ ТРУБОПРОВОДОВ И ПОДЗЕМНОГО ОБОРУДОВАНИЯ ДОБЫВАЮЩИХ СКВАЖИН

Единицей коррозионного мониторинга является точка коррозионного мониторинга (ТКМ) – место на наблюдаемом объекте (трубопроводе), где размещены средства (оборудование) коррозионного мониторинга. При организации коррозионного мониторинга следует определить, какую информацию необходимо (желательно) получать с каждой ТКМ. В зависимости от этого выбирают соответствующие методы и оборудование коррозионного мониторинга. Необходимо также определить тип устройств ввода. Выбор оборудования для конкретной ТКМ (в том числе и устройства ввода) зависит от состава КС, давления в трубопроводе, материала, диаметра и толщины стенки трубы. При оснащении ТКМ следует помнить о рекомендации NACE: никогда не полагаться на один метод коррозионного мониторинга, каким бы он ни был, но использовать несколько методов одновременно, анализируя и сохраняя всю получаемую информацию.

³² «Холодной», так как для прорезывания отверстия в трубопроводе не требуется сварка или другие огневые работы.

Важно правильно выбрать точки коррозионного мониторинга. Средствами коррозионного мониторинга, в первую очередь, оснащают участки трубопроводов, подключенные к пункту сбора, участки трубопроводов, отключение которых на время ремонта приведет к необходимости остановить добычу нефти на кустах скважин, дающих наибольшее количество нефти, участки трубопроводов, транспортирующие наибольшее количество нефти, участки трубопроводов, расположенные на территориях, имеющих охранный статус, переходы трубопроводов через реки и водоемы, а также другие участки трубопроводов, нарушение герметичности которых может нанести значительный ущерб (в том числе и окружающей среде) или создать угрозу безопасности людей. По возможности средствами коррозионного мониторинга оснащают и такие участки трубопроводов, где развитие коррозии наиболее вероятно. Наиболее подвержены внутренней коррозии следующие участки трубопроводов [6]: разноподъемные (переходы от плавного подъема к более крутому), подъемные (переход от горизонтального положения к подъему), спускоподъемные (балки), места сужений или расширений трубопроводов.

ТКМ должны быть выбраны так, чтобы в дальнейшем не возникло трудностей при наварке фитингов, холодной врезке, установке и обслуживании оборудования коррозионного мониторинга.

Для получения полной и представительной информации об интенсивности и характере коррозивных разрушений наблюдаемого объекта и об эффективности антикоррозивных мероприятий оснащение ТКМ должно включать следующее оборудование. Трубопроводы, транспортирующие продукцию с обводненностью ниже 50 % объемн.: образцы контроля коррозии весовым методом, датчик электрического сопротивления, пробоотборное устройство. Трубопроводы, транспортирующие продукцию с обводненностью выше 50 % объемн.: образцы контроля коррозии весовым методом, датчик электрического сопротивления, датчик линейной поляризации, пробоотборное устройство, а при расслоенном режиме течения газожидкостной смеси с выделением воды в отдельную фазу также и гальванический датчик.

В дополнение к информации, получаемой с ТКМ с помощью оборудования коррозионного мониторинга, следует периодически проводить ФХА проб воды из трубопроводов, а также тщательно исследовать все нарушения герметичности трубопроводов в результате коррозии для определения ее вида, скорости (глубины проникновения) и вероятных причин.

Никакая система коррозионного мониторинга не является окончательной и должна развиваться или изменяться. Это особенно важно осознавать при реализации коррозионного мониторинга нефтепромысловых систем, условия эксплуатации которых неизбежно изменяются в процессе разработки месторождений: останавливают старые и вводят в эксплуатацию новые скважины, растет обводненность продукции скважин, строят новые трубопроводы и др. Система коррозионного мониторинга, действующая сегодня, может перестать соответствовать

задачам коррозионного мониторинга уже завтра, т.е. может потребоваться установка новых ТКМ или оснащение существующих ТКМ другим оборудованием, перемещение ТКМ с одного участка трубопровода на другой. Только при таком подходе коррозионный мониторинг будет действительно полезным инструментом оптимизации производства, сокращения эксплуатационных затрат и увеличения срока службы оборудования.

Коррозионный мониторинг подземного оборудования добывающих скважин осуществляют следующими методами.

1. Внешний осмотр НКТ и УЭЦН, определение вида коррозии и ее скорости при извлечении НКТ и УЭЦН из скважин при подземных и капитальных ремонтах скважин, а также при всех работах, связанных с подъемом лифтов скважин. Все отказы подземного оборудования должны быть детально исследованы с составлением подробных отчетов, по возможности сохранены образцы оборудования с коррозивными повреждениями.

2. ФХА устьевых проб водной фазы продукции всех добывающих скважин. Проводят не реже одного раза в год.

3. Анализ устьевых проб водной фазы продукции всех добывающих скважин на содержание растворенного железа, показывающее интенсивность коррозии подземного оборудования скважин. Проводят не реже двух раз в год.

Рекомендуется составить (и периодически обновлять) список скважин с высокой вероятностью коррозивных повреждений подземного оборудования. В этот список вносят скважины, где коррозию подземного оборудования уже обнаружили, скважины, в которых, по данным ФХА и анализа на содержание растворенного железа, высока вероятность коррозии и скважины с высоким дебитом и обводненностью продукции более 40–50 % объемн. На 10–15 % трубопроводов от таких скважин до ГЗУ следует установить ТКМ. Ингибиторами коррозии следует защищать подземное оборудование всех скважин, входящих в список скважин с высокой вероятностью коррозивных повреждений подземного оборудования.

В водах продуктивных пластов концентрация ионов железа обычно не превышает фоновых значений (~1 мг/л или менее). Увеличение концентрации ионов железа в воде по сравнению с фоном однозначно свидетельствует об интенсификации коррозионных процессов, хотя этот показатель и не лимитируется нормативными документами. Растворенное железо представляет собой ионы двух- и трехвалентного железа. Двухвалентное железо (Fe^{2+}) – результат процесса анодного растворения железа, трехвалентное железо (Fe^{3+}) – продукт окисления двухвалентного железа и может существовать в труднорастворимых формах – Fe_2O_3 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$ [3]. «Общее» железо – это сумма двухвалентных и трехвалентных ионов железа. Анализ воды на содержание двухвалентного железа значительно проще, чем анализ на общее железо, поэтому отбор пробы воды – важная часть анализа. Необходимо выполнить следующие условия.

1. Пробоотборное оборудование должно быть чистым, не содержать соединений железа, оставшихся от предыдущих отборов. Если требуется особая точ-

ность определения, не следует применять оборудование из материалов, способных выделять соединения железа. Так, например, не рекомендуется использовать пробоотборные трубки, пробки и уплотнительные прокладки из красной резины, пигмент которой содержит оксид железа.

2. Кран пробоотборного оборудования не должен быть загрязнен продуктами коррозии и осадкообразования. Эти вещества могут исказить результаты анализа. Одно из решений проблемы – использовать бронзовую арматуру. По возможности перед каждым отбором жидкости следует промывать металлические части пробоотборного оборудования слабым раствором соляной кислоты.

3. При отборе пробы все мертвые зоны пробоотборного оборудования должны быть полностью промыты отбираемой жидкостью. Поэтому первую порцию жидкости нужно собирать в отдельную емкость и не использовать для анализа.

4. Необходимо избегать разбрызгивания и барботажа жидкости при отборе пробы.

Если невозможно выполнить анализ сразу, проба должна быть законсервирована одним из стандартных методов. В противном случае может образоваться оксид железа (проба краснеет) или сульфид железа (проба чернеет).

3.16. ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ДАННЫХ КОРРОЗИОННОГО МОНИТОРИНГА

Правильно организованный мониторинг должен работать по принципу моста электрического сопротивления: изменение в одном плече вызывает реакцию в другом. Единицей системы коррозионного мониторинга является объект наблюдений: скважина, участок трубопроводной сети, технологический резервуар или любой другой элемент системы добычи, сбора, подготовки и транспорта нефти, подвергающийся коррозионному воздействию и поэтому требующий наблюдения. На начальном этапе наблюдений лицо, принимающее решение (ЛПР), определяет количество, места размещения и оснащение ТКМ, периодичность и номенклатуру наблюдений, т.е. формирует блок сбора информации. Полученные в результате функционирования блока сбора информации результаты направляют в блок хранения информации, где их сортируют, и результаты, имеющие практическую ценность, передают в блок обработки информации, предназначенный для генерации текущих отчетов о состоянии объекта наблюдений. Территориально, организационно и технически блок хранения информации и блок обработки информации могут располагаться вместе и быть оформлены в виде системы хранения и обработки информации (образцы металла, подвергшегося коррозионному разрушению, фотографии, информация на бумажных носителях, компьютеры или компьютерные сети). Обработанную и первично проанализированную информацию передают в блок анализа и принятия решений. Здесь ЛПР на основании полученных данных о коррозионном состоянии объекта наблюдений (технологические

параметры, дозировка ингибитора, замена труб и др.) вносит по необходимости изменения в структуру блока сбора информации (перемещение и переоснащение ТКМ, изменение структуры и периодичности наблюдений и т.д.). Результаты, полученные после всех изменений, приводят к новому состоянию системы коррозионного мониторинга. В случае если полученные результаты не будут удовлетворять ЛПР (например, интенсивность коррозивных разрушений не удалось снизить до безопасного уровня) либо затраты на антикоррозивную защиту окажутся экономически нецелесообразными, ЛПР принимает новые решения, которые будут приводить к новым изменениям наблюдаемой системы, и так до восстановления баланса, т.е. до достижения минимальных потерь от коррозии посредством экономически оправданных затрат.

Приведем пример интерпретации данных коррозионного мониторинга. Один из участков трубопровода ССН защищают от внутренней коррозии непрерывной подачей ингибитора коррозии с помощью ДУ, расположенной на ближайшем кусте скважин. ДУ эксплуатируют в соответствии с технологическим регламентом на применение ингибитора коррозии, составленным по форме прил. 7 в РД 39–132–94 [7]. Режим течения газожидкостной смеси на этом участке расслоенный, с выделением воды в отдельную фазу, поэтому используют водорастворимый ингибитор коррозии. На участке установлена ТКМ, оснащенная образцами контроля коррозии весовым методом и пробоотборной трубкой, глубину погружения которых в трубопровод можно менять. Образцы и пробоотборную трубку устанавливают в нижнюю часть трубы – в водную фазу. Образцы экспонируют в среднем 60 сут, пробу жидкости для ФХА отбирают при каждой замене образцов. В течение года были получены следующие результаты: средняя контрольная скорость коррозии $0,40 \text{ г/(м}^2\cdot\text{ч)}$, при подаче реагента с $C_{\text{ИК}} = 25 \text{ г/т}$ средняя скорость коррозии составила $0,03 \text{ г/(м}^2\cdot\text{ч)}$ и $z_{\text{ИК}} = 92,5 \%$, локальной коррозии на образцах не наблюдали, концентрация каждого из коррозивных компонентов среды от пробы к пробе изменялась в пределах 10–18 % от среднего значения, полученного по всем пробам. Таким образом, информация, полученная в течение года, позволила сделать вывод, что коррозивная обстановка на данном участке трубопровода стабильная, а реагент надежно защищает внутреннюю поверхность трубы от коррозии. Однако при очередной замене образцов была обнаружена локальная коррозия с глубиной проникновения $0,63 \text{ мм/год}$, а среднеповерхностная скорость потери массы металла составила $0,11 \text{ г/(м}^2\cdot\text{ч)}$. Полученный результат является неудовлетворительным. Что произошло, какие меры следует принять, чтобы вернуться к прежнему состоянию?

Если установить причины увеличения скорости коррозии и возникновения локальной коррозии, то можно найти и правильное решение по их устранению. Чтобы ответить, что произошло, необходимо определить, что изменилось в системе. А какие изменения в системе, влияющие на скорость коррозии, вообще могли произойти? Могли измениться коррозивность среды, режим течения газожидкостной смеси, количество жидкости, перекачиваемой по данному участку тру-

бопровода, скорость движения газожидкостной смеси, концентрация ингибитора коррозии в жидкости (если его не подавали или подавали с меньшим расходом), кроме того, могли быть использованы образцы контроля коррозии весовым методом, отличающиеся от тех, которые применяли ранее. Теперь, когда определено, какие изменения в системе могли произойти, необходимо последовательно проверить, что действительно изменилось. ФХА пробы жидкости, отобранной при последней замене образцов, показал, что концентрация каждого из коррозионных компонентов среды близка к среднему значению, определенному по предыдущим измерениям, т.е. коррозионность среды не изменилась. Послойный отбор проб жидкости с помощью пробоотборной трубки позволил определить, что режим течения газожидкостной смеси на этом участке по-прежнему расслоенный, с выделением воды в отдельную фазу, и образцы экспонировали в водной фазе, как и ранее. По журналу установки-снятия образцов установлено, что использовали образцы, не отличающиеся от применявшихся ранее. Проверка журнала расхода ингибитора и журнала учета остановок ДУ показала, что за период, когда произошло увеличение скорости коррозии, расход ингибитора соответствовал технологическому регламенту и отключений и простоев ДУ не было. По информации геологического отдела предприятия после подземных ремонтов и смены УЭЦН в двух скважинах, продукция которых поступает в данный участок трубопровода, их дебиты значительно увеличились. Это произошло непосредственно перед установкой в трубопровод образцов, показавших увеличение скорости коррозии.

Таким образом, установлено, что увеличилось количество жидкости, перекачиваемой по участку трубопровода и, возможно, возросла скорость движения газожидкостной смеси и водного слоя. Так как расход ингибитора соответствовал технологическому регламенту и не был увеличен, то, как показали расчеты, его фактическая концентрация в жидкости была ниже $C_{ик}$ на 18 %. Следовательно, увеличение скорости коррозии и возникновение локальной коррозии могут быть обусловлены двумя причинами или их совместным действием: а) снижение концентрации ингибитора коррозии; б) увеличение скорости движения водного слоя. Под совместным действием обеих причин мы подразумеваем, что, возможно, снижение концентрации ингибитора коррозии само по себе, без увеличения скорости движения водного слоя, не привело бы к увеличению скорости коррозии и возникновению локальной коррозии.

После проведенного анализа можно составить план действий для исправления ситуации.

Технические мероприятия. Необходимо скорректировать технологический регламент работы ДУ: увеличить расход ингибитора коррозии, так чтобы его концентрация была не ниже $C_{ик}$. После увеличения расхода ингибитора заменить образцы контроля коррозии весовым методом. По вновь установленным образцам после их экспозиции в трубопроводе определить скорость коррозии. Если скорость коррозии не уменьшится до $\sim 0,03$ г/(м²·ч) и будет обнаружена локальная коррозия, то следует либо увеличить $C_{ик}$, либо начать работы по поиску другого

ингибитора коррозии, который более эффективно замедляет коррозию при повышенной скорости движения КС.

Организационные мероприятия. Следует улучшить обмен информацией различных отделов предприятия между собой. Своевременно корректировать технологические регламенты работы всех ДУ, подающих ингибиторы коррозии в трубопроводы ССН, в соответствии с информацией об изменениях дебитов скважин и об изменениях в системе сбора нефти (имеются в виду переключения или временные отключения отдельных трубопроводов ССН, приводящие к изменению расходов жидкости по другим трубопроводам).

3.17. МЕТОДЫ ВЫБОРА ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ

Существует большое количество лабораторных и полевых методов исследования коррозии и выбора ингибиторов коррозии: потенциодинамические и потенциостатические методы, метод вращающегося дискового электрода, тест с использованием образцов контроля коррозии весовым методом, «колесный» тест и др. Мы подробно остановимся на двух наиболее часто используемых методах.

Выбор ингибиторов коррозии на месторождениях проводят с помощью стендового оборудования, которое многие компании и исследователи называют «проточные ячейки». Стенд состоит из 3–4 ячеек, последовательно подключенных к источнику КС. Первая ячейка (или две первых ячейки) снабжена датчиком линейной поляризации и служит для регистрации контрольной (без ингибитора) скорости коррозии (использование двух ячеек для определения контрольной скорости коррозии повышает точность ее измерения). Следующая ячейка является камерой смещения ингибитора коррозии с КС, к ней подключен насос, подающий раствор ингибитора коррозии. Последняя ячейка также имеет датчик линейной поляризации и служит для измерения скорости коррозии в присутствии ингибитора. Система герметична, что исключает попадание в нее кислорода воздуха и потерю летучих компонентов КС.

Для испытаний обычно используют воду, поступающую с очистных резервуаров ЦПС или ДНС, т.е. после отстоя и возможного контакта с воздухом. Поэтому перед началом испытаний необходимо удостовериться в том, что в воде отсутствует кислород. В противном случае следует выбрать другой источник воды или отказаться использовать данный метод для выбора ингибитора коррозии. Условия испытаний: скорость течения воды через проточные ячейки 2–5 л/мин; время стабилизации скорости коррозии до начала подачи реагента от 60 мин до нескольких суток, дозировки ингибиторов коррозии от 5 до 200 мг/л, растворители (если требуется): для водорастворимых реагентов – вода, для вододиспергируемых и нефтерастворимых реагентов – толуол, ксилол, дизельное топливо. В ходе опыта регистрируют скорости коррозии в ячейках с датчиками линейной поляризации (каждые 5–10 мин) для определения момента стабилизации контрольной скорости

коррозии и начала подачи ингибитора коррозии; время достижения минимальной скорости коррозии в последней ячейке и ее значение (ОСК) для определения защитного эффекта ингибирования и для сравнительных оценок различных ингибиторов. Защитный эффект ингибирования рассчитывают по формуле (3.9).

Данный метод выбора ингибиторов коррозии имеет две особенности. 1. Поскольку используют воду, поступающую с очистных резервуаров ЦПС или ДНС, то часть (иногда бóльшая) летучих компонентов КС, в частности CO_2 , в ней отсутствуют. Это приводит к тому, что во время испытаний нередко получают низкие значения контрольной скорости коррозии (ниже $0,1 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$). Если значение контрольной скорости коррозии ниже ОСК данного ингибитора коррозии при какой-либо его концентрации, то ингибитор не проявит защитного действия при этой концентрации, и формально придется либо забраковать такой ингибитор для использования в данной нефтепромысловой системе, либо значительно увеличить его концентрацию, что равнозначно отбраковке. Таким образом, очевидно, что многие реагенты не пройдут тест не потому, что они не пригодны для конкретной нефтепромысловой системы, а потому, что метод испытания не вполне адекватен реальным условиям этой системы. 2. Нефтерастворимые и вододиспергируемые реагенты всегда показывают лучшие результаты по сравнению с водорастворимыми ингибиторами коррозии. Это связано с тем, что нефтерастворимые и вододиспергируемые реагенты, в отличие водорастворимых, мало десорбируются с поверхности металла в водную фазу, т.е. формируют на металле пленку, стойкую в водной фазе. Задача состоит лишь в том, чтобы нефтерастворимые и вододиспергируемые реагенты попали на электроды датчика линейной поляризации, а для этого проточные ячейки обеспечивают идеальные условия. При небольших размерах ячеек и высокой скорости движения среды через ячейки в них существует турбулентный режим движения жидкости, так что даже нефтерастворимые ингибиторы коррозии диспергированы в воде в виде мелких капель и хорошо наносятся на электроды. Кроме того, в проточных ячейках отсутствует нефть, в которую могли бы десорбироваться нефтерастворимые и вододиспергируемые реагенты. Поэтому при выборе ингибиторов коррозии с помощью проточных ячеек нельзя сравнивать между собой результаты испытаний реагентов различных типов, например водорастворимых ингибиторов коррозии с вододиспергируемыми. Необходимо заранее по другим критериям выбрать тип реагента для данной системы и далее проводить сравнения ингибиторов между собой – лучший из вододиспергируемых, лучший из нефтерастворимых и т.д.

В лабораторных условиях для выбора ингибиторов коррозии наиболее часто используют методику, описанную в [92, 72] и названную авторами «лабораторная ячейка с P_{CO_2} » [8]³³. Ячейка представляет собой стеклянный сосуд объемом

³³ В зарубежной литературе похожую методику называют bubble test (дословный перевод – «пузырьковый тест»). Такое название методика получила потому, что через жидкость (вода, вода + нефть или водонефтяная эмульсия) пропускают углекислый газ (для насыщения им КС и удаления кислорода), который частично адсорбируется на стекле в виде мелких пузырьков.

1,0–1,2 л, закрывающийся стеклянной или фторопластовой крышкой (рис. 3.19). Через крышку в ячейку вводят датчик линейной поляризации, термопару и стеклянную трубку с керамическим распылителем для подачи углекислого газа (в [92, 72] в ячейку подавали смесь углекислого газа и азота, что позволяло изменять парциальное давление CO_2 , изменяя объемные расходы газов). Ячейку устанавливают на магнитную мешалку с регулируемым числом оборотов и подогревом. Нагревательное устройство магнитной мешалки связано с термопарой через блок регулирования температуры, что позволяет автоматически поддерживать заданную температуру жидкости в ячейке в ходе опыта.

Опыт проводят в следующей последовательности. Ячейку закрывают крышкой и 10–15 мин продувают CO_2 (или смесью CO_2 и N_2) с объемным расходом около 30 мл/мин. Далее в ячейку заливают в нужном соотношении воду и нефть, для которых необходимо подобрать ингибитор коррозии, задают требуемую температуру, включают перемешивание и в течение 20–30 мин продолжают продувать жидкость газом с тем же объемным расходом. После этого снижают объемный расход газа до 5–8 мл/мин, вводят электроды датчика линейной поляризации и каждые 5–10 мин измеряют скорость коррозии. После стабилизации скорости коррозии микрошприцем вводят в ячейку товарную форму ингибитора коррозии и продолжают измерять скорость коррозии. Опыт прекращают через 2–4 ч после подачи ингибитора, когда будет достигнута минимальная постоянная скорость коррозии. Общая продолжительность опыта обычно не превышает 5–7 ч. При проведении экспериментов используют воду и нефть, отобранные из скважин или

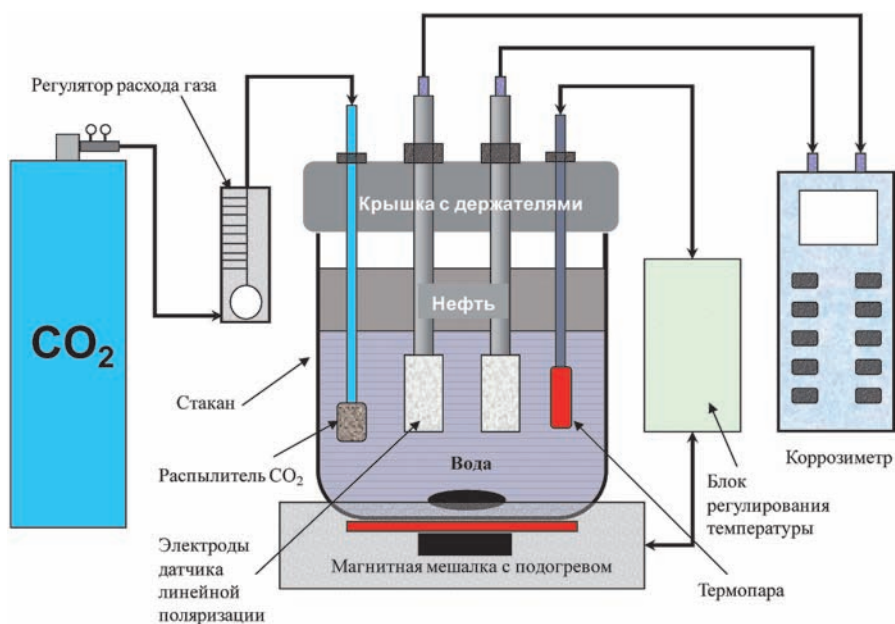


Рис. 3.19. Схема лабораторной ячейки с P_{CO_2}

трубопроводов конкретного месторождения (необходимо, чтобы вода и нефть не содержали ингибиторов коррозии, уже применяющихся для защиты скважин и трубопроводов на данном месторождении). В некоторых случаях используют синтетическую воду, т.е. воду, приготовленную путем растворения в дистиллированной воде расчетных количеств определенных солей так, чтобы химический состав раствора соответствовал химическому составу воды из скважин или трубопроводов. Если в реальной системе вода выделяет какие-либо малорастворимые соли, например CaCO_3 , то синтетическую воду готовят в виде двух растворов – катионного и анионного – во избежание осадкообразования до начала эксперимента. В этом случае в ячейку заливают сначала один из растворов (1/2 от требуемого количества воды), при перемешивании продувают его CO_2 15–20 мин, затем приливают второй раствор и продувают воду CO_2 еще 15–20 мин, далее продолжают эксперимент, как описано выше. Концентрация кислорода в воде перед введением электродов должна быть менее 0,01 мг/л.

Лабораторная ячейка с P_{CO_2} , в зависимости от интенсивности перемешивания КС, позволяет моделировать различные коррозионные условия – расслоенный режим с выделением воды в отдельную фазу и эмульсионный режим. Для моделирования расслоенного режима перемешивание в ячейке не должно быть интенсивным, чтобы нефть не смешивалась с водой и наблюдалась четкая граница раздела фаз нефть–вода. Ингибитор коррозии вводят в нефть. При испытаниях в эмульсионном режиме в ячейке создают интенсивное перемешивание для получения однородной эмульсии.

В ходе опыта регистрируют скорость коррозии (каждые 5–10 мин) для определения момента стабилизации контрольной скорости коррозии и подачи ингибитора коррозии, время достижения минимальной скорости коррозии и ее значение (ОСК) для определения защитного эффекта ингибирования и для сравнительных оценок различных ингибиторов. Защитный эффект ингибирования рассчитывают по формуле (3.9).

Преимущества методики «лабораторная ячейка с P_{CO_2} » очевидны. Основной коррозионный компонент присутствует в КС в значительной концентрации, поэтому в испытаниях редко получают низкие значения контрольной скорости коррозии. За счет присутствия углеводородной фазы концентрации водорастворимых и вододиспергируемых ингибиторов коррозии в воде определяются их коэффициентами распределения, что соответствует условиям реальных нефтепромысловых систем. Выбор нефтерастворимых и вододиспергируемых ингибиторов коррозии можно проводить в эмульсионном режиме, а водорастворимых – в расслоенном режиме, что также соответствует реальным условиям.

К ограничениям методики следует отнести то, что условия испытаний ингибиторов коррозии в лабораторной ячейке с P_{CO_2} являются более жесткими по сравнению с реальными системами, так как ингибитор адсорбируется на стекле ячейки, держателях электродов датчика линейной поляризации и др., за счет чего его концентрация в КС снижается, и формирование защитной пленки происходит

при меньшей концентрации, чем дозируемая микрошприцем. Поэтому для достижения одного и того же защитного эффекта или ОСК дозировки ингибиторов коррозии в методе «лабораторной ячейки с P_{CO_2} », как правило, превышают дозировки в реальных системах на 10–20 %. Однако сравнительные данные по различным ингибиторам, получаемые в «лабораторной ячейке с P_{CO_2} », всегда хорошо коррелируют с результатами, получаемыми в реальных нефтепромысловых системах.

Прежде чем приступить к исследованиям с помощью проточных ячеек или «лабораторной ячейки с P_{CO_2} », необходимо определить какой тип ингибитора коррозии – водорастворимый, вододиспергируемый или нефтерастворимый – лучше всего подходит объекту или объектам, которые собираются защищать. Соответствующие рекомендации даны выше (см. разд. 3.8, 3.10, 3.11). После выбора типа реагента для проведения исследований следует взять несколько различных ингибиторов коррозии. Отобранные для исследования ингибиторы коррозии должны: а) отличаться по химическому составу и физико-химическим свойствам; б) быть изготовлены различными производителями. Независимо от методики исследований, все ингибиторы коррозии сначала проверяют при одной и той же концентрации (обычно 30–40 мг/л). Затем 2–4 реагента, показавшие лучшие, по сравнению с остальными, защитные свойства – более высокий защитный эффект и меньшую ОСК – проверяют при различных концентрациях, как меньших, так и больших первоначальной. К опытно-промышленным испытаниям рекомендуют 1–2 ингибитора коррозии, показавшие высокий защитный эффект и низкую ОСК при минимальной концентрации.

Список литературы к главе 3

1. Саакиян Л.С., Ефремов А.П., Соболева И.А. Повышение коррозионной стойкости нефтегазопромыслового оборудования. – М.: Недра, 1988.
2. Саакиян Л.С., Ефремов А.П. Защита нефтегазопромыслового оборудования от коррозии. – М.: Недра, 1982.
3. Jones L.W. Corrosion and Water Technology for Petroleum Producers // Oil & Gas Consultants Int. Inc. – Tulsa, 1998. – 202 p.
4. Гоник А.А. Коррозия нефтепромыслового оборудования и меры ее предупреждения. – М.: Недра, 1976.
5. Брэгман Д.Ж. Ингибиторы коррозии. Пер. с англ. – М.: Химия, 1966. – 312 с.
6. РД 39–0147103–362–86. Руководство по применению антикоррозионных мероприятий при составлении проектов обустройства и реконструкции нефтяных месторождений. – Уфа: ВНИИС-ПТнефть, 1987.
7. РД 39–132–94. Правила по эксплуатации, ревизии, ремонту и отбраковке нефтепромысловых трубопроводов. Москва НПО ОБТ, 1994.
8. Маркин А.Н., Низамов Р.Э. CO_2 -коррозия нефтепромыслового оборудования. – М.: ОАО «ВНИИОЭНГ», 2003. – 188 с.
9. Воды нефтяных и газовых месторождений СССР: справочник / под ред. Л.М. Зорькина. – М.: Недра. 1989. – 382 с.
10. De Waard C., Milliams D.E. Carbonic Acid Corrosion of Steel // Corrosion. 1975. Vol. 31, № 5. P. 177.

11. *De Waard C., Milliams D.E.* Prediction of Carbonic Acid Corrosion in Natural Gas Pipelines // First International Conference on the Internal and External Protection of Pipes. 1975. Paper F1, Sept. 1975. University of Durham, UK.
12. *De Waard C., Lotz U., Milliams D.E.* Predictive Model for CO₂ Corrosion Engineering in Wet Natural Gas Pipelines // Corrosion. 1991. Vol. 47, № 12. P. 976.
13. *De Waard C., Lotz U.* Prediction of CO₂ Corrosion of Carbon Steel // Corrosion/93. 1993. Paper 69. NACE. Houston. Texas.
14. *Колотыркин Я.М.* // Защита металлов. 1967. Т. 3, № 2. С. 131–144.
15. *Колотыркин Я.М.* Металл и коррозия. Защита металлов от коррозии. – М.: Металлургия, 1985. 88 с.
16. *Флорианович Г.М., Колотыркин Я.М., Соколова Л.А.* Механизм активного растворения железа и сталей в растворах электролитов // Тр. III Междунар. конгресса по коррозии металлов. Т. 1. М., 1968.
17. *Дамаскин Б.Б., Петрий О.А.* Введение в электрохимическую кинетику. – М.: Высшая школа, 1983. – 400 с.
18. *Gray L.G.S., Anderson B.G., Danysh M.J., Tremaine P.G.* // Corrosion/89. 1989. Paper 469.
19. *Nesic S., Postlethwaite J., Olsen S.* // Corrosion/95. 1995. Paper 131.
20. *Nesic S., Solvi G.T., Energhaug J.* // Corrosion. 1995. Vol. 51, № 10. P. 773.
21. *Маркин А.Н.* О механизмах углекислотной коррозии стали // Защита металлов. 1996. Т. 32, № 5. С. 497–503.
22. *Маркин А.Н., Легезин Н.Е.* Исследование углекислотной коррозии стали в условиях осаждения солей // Защита металлов. 1993. Т. 29, № 3. С. 452–459.
23. *Гутман Э.М., Абдуллин И.Г.* Механохимическая коррозия минералов (на примере кальция) // Тр. УНИ «Вопросы бурения скважин и добычи нефти и газа». Уфа, 1972. Вып. VIII.
24. *Burke P.A., Hausler R.H.* Assessment of CO₂-Corrosion in the cotton valley Limestone trend // Materials Performance. 1985. Vol. 24, № 8. P. 26–35.
25. Нефтяная промышленность. РНТС. Сер. Коррозия и защита в нефтегазовой промышленности. К вопросу о механизме углекислотной коррозии углеродистой стали // В.П. Кузнецов. Н.Г. Черная. – М.: ВНИИОЭНГ, 1980. Вып. 8. – С. 2–5.
26. *Ikeda A., Mukai S., Ueda M.* Prevention of CO₂ Corrosion of Line Pipe and Oil Country Tubular Goods // Corrosion/84. 1984. Paper 289. St. Louis.
27. *Videm K., Dugstad A.* Effect of Flow Rate, pH, Fe²⁺ concentration and steel quality on the CO₂ corrosion of carbon steels // Corrosion/87. 1987. Paper 42. San Francisco.
28. *Videm K., Dugstad A.* Film covered corrosion, Film breakdown and Pitting attack of carbon steels in aqueous CO₂ // Corrosion/88. 1988. Paper 186. St. Louis.
29. *Hausler R.H., Stegmann D.W.* CO₂ corrosion and its prevention by chemical inhibition in oil and gas production // Corrosion/88. 1988. Paper 363. St. Louis.
30. Нефтяная промышленность. РНТС. Сер. Коррозия и защита в нефтегазовой промышленности. Влияние объема воды на величину углекислотной коррозии стальных труб газоконденсатных скважин и некоторые вопросы механизма этого процесса // В.П. Кузнецов, С.А. Цепелев. – М.: ВНИИОЭНГ, 1978. Вып. 6. – С. 9–12.
31. Нефтяная промышленность. Э.И. Сер. Борьба с коррозией и защита окружающей среды. Отечественный опыт. Эффективность ингибирования углекислотной коррозии в условиях образования вторичных осадков // А.Г. Хуршудов, А.Н. Маркин, И.С. Сивоконь. – М.: ВНИИОЭНГ, 1988. Вып. 2. – С. 1–4.
32. *Маркин А.Н.* О прогнозировании углекислотной коррозии углеродистой стали в условиях образования осадков солей // Защита металлов. 1995. Т. 31, № 4. С. 405–411.
33. *Хуршудов А.Г., Сивоконь И.С., Маркин А.Н.* Прогнозирование углекислотной коррозии нефтегазопроводов // Нефтяное хозяйство. 1989. № 11. С. 59–61.
34. *Маркин А.Н.* Влияние ионов кальция и хлора на скорость углекислотной коррозии стали в условиях образования осадков солей // Защита металлов. 1994. Т. 30, № 4. С. 441–442.

35. Markin A.N. Treating Carbon Dioxide Corrosion in Western Siberian Oilfield Systems // Materials Performance. 1994. Vol. 33, № 10. P. 52–55.
36. Markin A.N., Sivokon I.S., Khurshudov A.G. Mathematical Simulation of Corrosion-Electrochemical Processes // Corrosion. 1991. Vol. 47, № 9. P. 659–664.
37. Crolet J., Bonis M. A tentative method for prediction the corrosivity of wells in new CO₂ fields // Materials Performance. 1986. Vol. 25, № 3. P. 41–49.
38. Легезин Н.Е., Глазов Н.П., Кессельман Г.С., Кутовая А.А. Защита от коррозии нефтепромысловых сооружений в газовой и нефтедобывающей промышленности. – М.: Недра, 1973. – 176 с.
39. Bruce D. Craig. Practical oilfield metallurgy and corrosion / 2nd ed. p. cm. Rev. ed. of Practical oilfield metallurgy, 1984. – PennWell Publishing Company, 1992.
40. Защита газопроводов нефтяных промыслов от сероводородной коррозии / Э.М. Гутман, М.Д. Гетманский, О.В. Клапчук, Л.Е. Кригман. – М.: Недра, 1988. 200 с.
41. Green A.S., Johnson B.V. Choi H. Flow-related corrosion in large diameter multiphase flowlines // SPE. 1989. 20685. P. 677–684.
42. Sun J-Y, Jepson W.P. Slug flow characteristics and their effect on corrosion rates in horizontal oil and gas pipelines // SPE. 1992. 24787. P. 215–228.
43. Zhou X., Jepson W.P. Corrosion in three-phase oil/water/gas slug flow in horizontal pipelines // Corrosion/94. 1994. Paper 94026. Baltimore.
44. Jepson W.P. Study looks at corrosion in hilly-terrain pipe lines // Pipe Line and Gas Industry. 1996. Vol. 79, № 8.
45. Menezes R., Jepson W.P. The effect of oil viscosity on sweet corrosion in multiphase oil/water/gas horizontal pipelines // Corrosion/95. 1995. 106/1–106/16. Orlando.
46. Taitel Y., Dukler A.E. A model for predicting flow regime transmissions in horizontal and near horizontal gas liquid flow // A. I. Ch. J. 1976. Vol. 22. P. 47–55.
47. Jepson W.P., Stitzel S., Kang C., Gopal M. Model for Sweet Corrosion in Horizontal Multiphase Slug Flow // Corrosion/97. 1997. Paper 602.
48. РД 39–0147323–339–89–Р. Инструкция по проектированию и эксплуатации антикоррозионной защиты трубопроводов систем нефтегазосбора на месторождениях Западной Сибири. – Гипротюменьнефтегаз, 1989.
49. Houghton C.J., Westermarck R.V. Down hole Corrosion Mitigation in Ekofisk (North Sea) Field // Materials Performance. 1983. Vol. 22, № 1. P. 16–22.
50. Маркин А.Н., Подкопай А.Ю., Низамов Р.Э. Коррозионные повреждения насосно-компрессорных труб на месторождениях Западной Сибири // Нефтяное хозяйство. 1995. № 5. С. 30–33.
51. Bonis M.R., Crolet J.L. Basics of the Prediction of the Risks of CO₂ Corrosion in Oil and Gas Wells // Corrosion/89. 1989. Paper 466.
52. Dugstad A. The Importance of FeCO₃ Supersaturation on the CO₂ Corrosion of Carbon Steel // Corrosion/92. 1992. Paper 14.
53. Cross D. Mesa-type CO₂ Corrosion and its Control // Corrosion/93. 1993. Paper 118.
54. Crolet J.L., Olsen S., Wilhelmsen W. Influence of a Layer of Undissolved Cementite on the Rate of the CO₂ Corrosion of Carbon Steel // Corrosion/94. 1994. Paper 4.
55. Videm K., Kvarekvaal J., Peres T., Fitzsimons G. Surface Effects on the Electrochemistry of Iron and Carbon Steel Electrodes in Aqueous CO₂ Solutions // Corrosion/96. 1996. Paper 1, NACE. Houston, TX.
56. Nesic S., Thevenot N., Crolet J.L., Drazic D.M. Electrochemical Properties of Iron Dissolution in the Presence of CO₂ – Basics Revisited // Corrosion/96. 1996. Paper 3. NACE. Houston, TX.
57. Crolet J.L., Thevenot N., Nesic S. Role of Conductive Corrosion Products on the Protectiveness of Corrosion Layers // Corrosion/96. 1996. Paper 4. NACE. Houston, TX.
58. Schmitt G., Gudde T., Strobel-Effertz E. Fracture Mechanical Properties of CO₂ Corrosion Product Scales and Their Relation to Localized Corrosion // Corrosion/96. 1996. Paper 9. NACE. Houston, TX.

59. Электрохимические методы в металловедении и фазовом анализе / Э.Т. Шаповалов, Л.И. Баранова, Г.О. Зекцер – М.: Металлургия, 1988. – 166 с.
60. Cross D.E., Kueter K.E. Mitigation of CO₂ Corrosion in OCTG by Tighter Control of Steel Specifications and Application of Corrosion Inhibitors // Corrosion/97. 1997. Paper 143.
61. Медведев А.П., Маркин А.Н. Об усиленной коррозии трубопроводов систем сбора нефти НГДУ «Белозернефть» // Нефтяное хозяйство. 1995. № 11. С. 56–59.
62. Гутман Э.М. Механохимия металлов и защита от коррозии. – 2-е изд. перераб. и доп. – М.: Металлургия, 1981. – 271 с.
63. Иофа З.А., Рождественская Т.Б. // Докл. АН СССР. 1953. Вып. 91. С. 1156.
64. Антропов Л.И. // Защита металлов. 1966. № 2. С. 279.
65. Решетников С.М. Ингибиторы кислотной коррозии металлов. – Л.: Химия, 1986. – 144 с.
66. Антропов Л.И., Макушин Е.Н., Панасенко В.Р. Ингибиторы коррозии металлов. – Киев: Техника, 1981. – 213 с.
67. Фокин А.В., Поспелов Н.В., Левичев А.Н. Маслорастворимые ингибиторы коррозии. Механизм действия и применяемые составы // Коррозия и защита от коррозии. Итоги науки и техники. ВИНТИ АН СССР, 1984. Вып. 10. С. 3–77.
68. Гутман Э.М., Маркин А.Н., Сивоконь И.С. и др. О выборе параметров, характеризующих ингибирование углекислотной коррозии стали в условиях осаждения солей // Защита металлов. 1991. Т. 27, № 5. С. 767–774.
69. Маркин А.Н., Маркина Т.Т. Об особенностях ингибирования углекислотной коррозии стали при образовании осадков солей // Защита металлов. 1992. Т. 28, № 6. С. 949–954.
70. Антропов Л.И. // Защита металлов. 1977. Т. 13, № 4. С. 387.
71. Маркин А.Н., Гутман Э.М., Сивоконь И.С., Ермакова Л.П. Малоамплитудная циклическая вольтамперометрия ингибиторов коррозии // Защита металлов. 1991. Т. 27, № 3. С. 368–372.
72. Маркин А.Н. Выбор реагентов для ингибирования углекислотной коррозии стали в условиях образования осадков солей // Защита металлов. 1994. Т. 30, № 1. С. 51–58.
73. Shadley J.R., Shirazi S.A., Dayalan E., Rybicki E.F. Velocity Guidelines for Preventing Pitting of Carbon Steel Piping When the Flowing Medium Contains CO₂ and Sand // Corrosion/96. 1996. Paper 225. NACE. Houston, TX.
74. Gagliardi L., de Orsi D., Chimenti P., Porra' R., Tonelli D. HPLC determination of imidazole antimycotics in antidandruff cosmetic products // Analytical Sci. 2003. Vol. 19. P. 1195–1197.
75. Hampson J.W., Bistline R.G., Linfield W.M. High performance liquid chromatographic separation of fatty imidazolines from their diamide hydrolysis derivatives // JAOCS. 1983. Vol. 60. P. 1676–1677.
76. Bak H.-S., Choi K.-Y., Lee J.-D., Kim Y.-K., Ahn H.-J. Analysis of imidazoline type cationic surfactants // J. Korean Ind. & Eng. Chemistry. 1998. Vol. 9, № 3. P. 404–406.
77. Gough M.A., Langley G.J. Analysis of oilfield chemicals by electrospray-mass spectrometry // Rapid Commun. Mass Spectrom. 1999. Vol. 13. P. 227–236.
78. Grigson S.J.W., Wilkinson A., Johnson P., Moffat C. F., McIntosh A.D. Measurement of oilfield chemicals residues in produced water discharges and marine sediments // Rapid Commun. Mass Spectrom. 2000. Vol. 14. P. 2210–2219.
79. McCormack P., Jones P., Rowland S.J. Liquid chromatography/electrospray ionization mass spectrometric investigation of imidazoline corrosion inhibitors in crude oils // Rapid Commun. Mass Spectrom. 2002. Vol. 16. P. 705–712.
80. Задорожный П.А., Суховерхов С.В., Семенова Т.Л., Маркин А.Н. Применение высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-селективным детектированием для анализа имидазолин-содержащего ингибитора коррозии // Вестн. ДВО РАН. 2010. № 5. С. 80–84.
81. Chen H.J. Evaluation of Corrosion Inhibitor Film Persistence by Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) // Corrosion/96. 1996. Paper 662. NACE. Houston, TX.
82. Медведев В.Ф. Сбор и подготовка неустойчивых эмульсий на промыслах. – М.: Недра, 1987. – 144 с.
83. Реймерс Н.Ф. Природопользование. – М.: Мысль, 1990. – 637 с.

84. Жук *Н.П.* Курс теории коррозии и защиты металлов. – М.: Металлургия, 1976. – 472 с.
85. Perkins *A.J.* New Development in On-Line Corrosion Monitoring Systems // Corrosion/93. 1993. Paper 393. New Orleans.
86. Герасименко *А.А.* Защита от коррозии, старения и биопровреждений машин, оборудования и сооружений: справочник в 2-х т. М.: Машиностроение, 1987.
87. Fontana *M.G.* Corrosion Engineering / 3rd ed., NY: McGraw-Hill, 1986.
88. ASTM G15–89a. Standard Terminology Relating to Corrosion and Corrosion Testing.
89. NACE Standard RP–0775–91.
90. Myers *R.D.*, Moody *S.S.*, Cameron *G.R.*, Lebsack *D.B.* An Evaluation of Corrosion Monitoring Techniques For Measuring Corrosion Inhibitor Performance In Low Stratified Flow, Sour Gas Gathering Systems.
91. Fu *S.L.*, Yang *B.A.* New Localized Corrosion Monitoring Technique for the Evaluation of Oilfield Inhibitors // Corrosion/96. 1996. Paper 346. NACE. Houston, TX.
92. Хуришудов *А.Г.*, Маркин *А.Н.*, Вавер *В.И.*, Сивоконь *И.С.* Моделирование процессов равномерной углекислотной коррозии применительно к условиям Самотлорского месторождения // Защита металлов. 1988. Т. 24, № 6. С. 1013–1017.

ГЛАВА 4

ПОДГОТОВКА НЕФТИ И ВОДЫ: ДЕЭМУЛЬГАТОРЫ, «ОБРАТНЫЕ» ДЕЭМУЛЬГАТОРЫ, ПЕНОГАСИТЕЛИ

4.1. КАЧЕСТВО ПОДГОТОВКИ НЕФТИ

Качество подготовки нефти регламентируется ГОСТ Р 51858–2002 [1], который устанавливает классы, типы, группы и виды нефти в зависимости от концентрации серы, плотности, концентрации парафинов (при поставке на экспорт), степени подготовки (концентрации воды), концентрации хлористых солей, концентрации механических примесей, давления насыщенных паров, концентрации органических хлоридов, концентрации сероводорода и легких меркаптанов. Так, согласно ГОСТ Р 51858–2002, первая (высшая) группа подготовки нефти требует, чтобы концентрация воды в нефти не превышала 0,5 % масс., а концентрация хлористых солей – 100 мг/дм³. Необходимость удаления воды из нефти обусловлена рядом причин. Во-первых, нефть с высокой концентрацией воды имеет более низкую рыночную стоимость, а при значительном превышении стандарта не принимается на реализацию. Во-вторых, вода обуславливает коррозию внутренней поверхности трубопроводов и оборудования при транспортировке и переработке нефти. В-третьих, наличие в нефти даже следовых количеств воды приводит к интенсивному вспениванию в ректификационных колоннах нефтеперерабатывающих заводов, нарушает технологический режим и загрязняет конденсационную аппаратуру. В-четвертых, транспортировка воды в составе нефти на большие расстояния – от нефтяных промыслов до нефтеперерабатывающих заводов – экономически нецелесообразна. Присутствие воды в нефти – одно из главных условий образования водонефтяных эмульсий, которые являются предметом обсуждения в этой главе.

Соли в нефти нормируют, в первую очередь, по требованию нефтеперерабатывающих заводов, где они вызывают засорение и коррозию аппаратов, «отравление» дорогостоящих катализаторов. Минеральные соли – хлориды натрия, калия, магния и кальция, а также бикарбонаты некоторых металлов содержатся главным образом в воде, присутствующей в нефти. В малых количествах в водах могут присутствовать сульфиды натрия, железа, кальция, соли ванадия, мышьяка, германия и др. Общая минерализация пластовых вод нефтяных месторождений варьирует-

ся в широких пределах – от 1–5 до 100–300 г/л. В безводной нефти обнаруживают и так называемые кристаллические соли. Их содержание, как правило, не превышает 15 мг/л нефти. Существуют две теории, объясняющие механизм попадания кристаллических солей в нефть. Согласно первой, нефть при движении по пласту контактировала с соляными отложениями, откуда микрокристаллы солей попадали в нее в виде механических примесей. Другая теория предполагает, что при зарождении нефти в ней в мелкодисперсном виде содержалась минерализованная пластовая вода. Мелкие капли воды имеют более высокое давление насыщенных паров, чем крупные. При сепарации газа из нефти в процессе ее добычи и транспортировки мелкие капли быстро испаряются, что приводит к перенасыщению их растворами солей и образованию микрокристаллов. Образовавшиеся микрокристаллы адсорбируют на себе полярные компоненты нефти и прочно закрепляются в объеме нефтяной фазы [2, 3].

Отметим, что в общем случае для деэмульгаторов, которые мы рассматриваем в этой главе, обессоливание нефти не является приоритетной функцией. Однако в силу экономических причин многие нефтедобывающие предприятия, подготавливающие нефти, содержащие высокоминерализованные воды, требуют, чтобы деэмульгаторы обладали двойным действием – удаляли из нефти как воду, так и соли. Поэтому, как будет показано ниже, некоторые деэмульгаторы содержат компоненты, облегчающие процесс обессоливания нефти.

4.2. ВОДОНЕФТЯНЫЕ ЭМУЛЬСИИ

Термин «эмульсия» происходит от латинского *emulgeo* – «доить», поскольку одной из первых изученных эмульсий было молоко, где капли животного жира распределены в объеме воды. В специальной литературе можно найти различные определения понятия эмульсии. Мы примем следующее определение: эмульсия – это гетерогенная система, состоящая из двух несмешивающихся жидкостей, одна из которых (называемая внутренней или дисперсной фазой) распределена в другой (внешней фазе или дисперсионной среде) в виде мелких капель (глобул). Линейный размер глобул может быть от 0,001 мм до 1 мм³⁴. Нефтяные эмульсии являются полидисперсными, т.е. такими, которые содержат глобулы различных размеров.

Классификация эмульсий

В коллоидной химии принята следующая классификация эмульсий:

– эмульсии первого рода, или прямые (тип «масло в воде»), – неполярная жидкость (например, нефть), распределенная в полярной жидкости (например, в воде);

³⁴ Дисперсные системы с более мелкими глобулами относятся уже к коллоидным растворам.

– эмульсии второго рода, или обратные (тип «вода в масле»), – полярная жидкость, распределенная в неполярной жидкости.

Существует классификация эмульсий по их термодинамической устойчивости:

– лиофильные эмульсии образуются самопроизвольно при температурах, близких к критической температуре смешения жидких фаз; термодинамически устойчивые обратимые системы. В таких эмульсиях размер глобул дисперсной фазы не превышает 0,001 мм, что позволяет отнести их к высокодисперсным системам;

– лиофобные эмульсии возникают при принудительном, например механическом, диспергировании. Они термодинамически нестабильны и способны существовать только в присутствии эмульгаторов (см. ниже). Это грубодисперсные системы с размерами глобул более 0,001 мм. Эмульсии нефтяных промыслов относятся именно к этому типу.

Еще одна классификация разделяет эмульсии в зависимости от соотношения фаз:

– разбавленные эмульсии – эмульсии, содержащие менее 1 % объема дисперсной фазы. Нефтяные эмульсии с таким содержанием нефти могут быть как прямыми, так и обратными;

– концентрированные эмульсии – эмульсии, содержащие от 1 до 70 % объема дисперсной фазы. Такие эмульсии наиболее характерны при добыче, транспорте и подготовке нефти;

– высококонцентрированные эмульсии – эмульсии, содержащие более 70 % объема дисперсной фазы. Такие эмульсии имеют свойства геля и практически не способны к самопроизвольному разрушению.

Мы будем рассматривать только эмульсии, образующиеся при добыче, транспорте и подготовке нефти. Упомянем, что в англоязычной литературе, посвященной подготовке нефти, эмульсии первого рода принято называть обратными (reverse), а эмульсии второго рода – обычными (normal). С точки зрения процессов подготовки нефти это интуитивно понятно, но противоречит вышеприведенной классификации. Поэтому мы будем использовать следующие термины: «эмульсия “вода в масле”» («вода в нефти») или просто «эмульсия» (разд. 4.2–4.4), и «эмульсия “масло в воде”» («нефть в воде») (разд. 4.6).

Внешне эмульсии могут существенно отличаться друг от друга (рис. 4.1), но часто визуально невозможно установить, с какой эмульсией, «вода в нефти» или «нефть в воде», мы имеем дело. Существует простой прием, помогающий определить тип эмульсии: образец эмульсии нужно смешать с достаточным количеством чистой воды (1 : 10). Если эмульсия «растворилась» в воде, это эмульсия «нефть в воде», если всплыла вверх, эмульсия «вода в нефти».

Как мы отметили выше, эмульсии «вода в нефти», характерные для нефтяной промышленности, относятся к концентрированным лиофобным эмульсиям. То есть они содержат частицы дисперсной фазы относительно больших размеров



Рис. 4.1. Типичные эмульсии нефтяных промыслов с содержанием дисперсной фазы около 40 % объемн. Эмульсия (а) менее стабильна при одних и тех же условиях, чем эмульсия (б); из эмульсии выделилось больше воды, а верхняя часть бутылки смочена более прозрачной нефтяной фазой (б); в эмульсии (в) присутствует редкая для российских нефтяных месторождений нефть из палеозойских отложений: вязкая нефть, которая практически не окрашена из-за отсутствия асфальтенов, но содержит до 36 % парафинов

и могут быть как стабильными, так и нестабильными, в зависимости от присутствия стабилизирующих (эмульгирующих) веществ и других факторов.

Факторы образования и стабильности эмульсий

Основными факторами возникновения и продолжительного существования эмульсии являются:

- интенсивность смешивания дисперсной и внешней фаз;
- вязкость внешней фазы;
- плотность фаз;
- дисперсность;
- обводненность;
- химический состав дисперсной фазы;
- вид и концентрация эмульгаторов;
- «возраст» эмульсии;
- температура системы.

Перемешивание. В пластовых условиях нефть и вода находятся в неэмульгированном состоянии, т.е. нефть и вода существуют в виде отдельных не смешанных друг с другом фаз. Эмульсия возникает там, где имеет место интенсивное перемешивание нефти и воды: в стволе скважины, где интенсивность перемешивания увеличивается из-за выделения растворенных в нефти газов, на подвижных частях погружных насосов, особенно УЭЦН, на штуцерах и запорной арматуре, при турбулентном режиме движения газожидкостного потока в трубопроводах (при резком изменении направления или диаметра трубопровода).

Вязкость эмульсий не аддитивное свойство и зависит от вязкости нефти, ее обводненности и температуры системы. Как показано в гл. 1, эмульсии могут быть неньютоновскими жидкостями с высокими значениями пластической вязкости, статического и динамического напряжений сдвига. Основной причиной неньютоновского поведения эмульсий считается деформация частиц нефти, возникающая при увеличении напряжения сдвига. Частицы нефти при этом переходят из сферической в эллиптическую форму, что делает их менее подвижными и приводит к повышению кажущейся вязкости эмульсии. На вязкость эмульсий оказывает влияние и дисперсность. Уменьшение размера глобул нефти при одинаковой доли нефти в эмульсии приводит к увеличению вязкости эмульсии и тем самым к ее стабильности.

Чем больше разность плотностей жидкостей, составляющих эмульсию, тем менее стабильной она будет. Поэтому легкие нефти сепарируются от воды легче тяжелых, а пресная вода выделяется из эмульсии труднее, чем минерализованная.

Дисперсность глобул, т.е. степень их раздробленности в дисперсионной среде, является функцией перемешивания. Дисперсность определяют как величину, обратную диаметру глобулы. Как указано выше, эмульсии нефтяных промыслов полидисперсные, т.е. содержат глобулы различных размеров с преобладанием малых. На рис. 4.2 показано, как выглядит типичная полидисперсная эмульсия под микроскопом. Дисперсность зависит от степени перемешивания фаз в системе: более интенсивное перемешивание приводит к образованию глобул меньшего размера. С дисперсностью связана еще одна характеристика эмульсии – удельная межфазная поверхность, т.е. отношение суммарной поверхности глобул к их общему объему. Чем больше удельная поверхность, тем более стойкой является эмульсия. С другой стороны, большая удельная поверхность способна адсорбировать большее количество дезэмульгатора.

Обводненность, т.е. количество воды в эмульсии, как правило, обратно пропорциональна стабильности эмульсии: высокообводненные эмульсии являются менее стабильными, чем низко обводненные. Из этого правила есть исключения. Авторам встречались эмульсии с обводненностью более 80 % объемн., которые не разрушались даже при нагреве до 70 °С в течение 20 ч. Следует также иметь в виду, что неполное разделение высокообводненной эмульсии зачастую приводит к

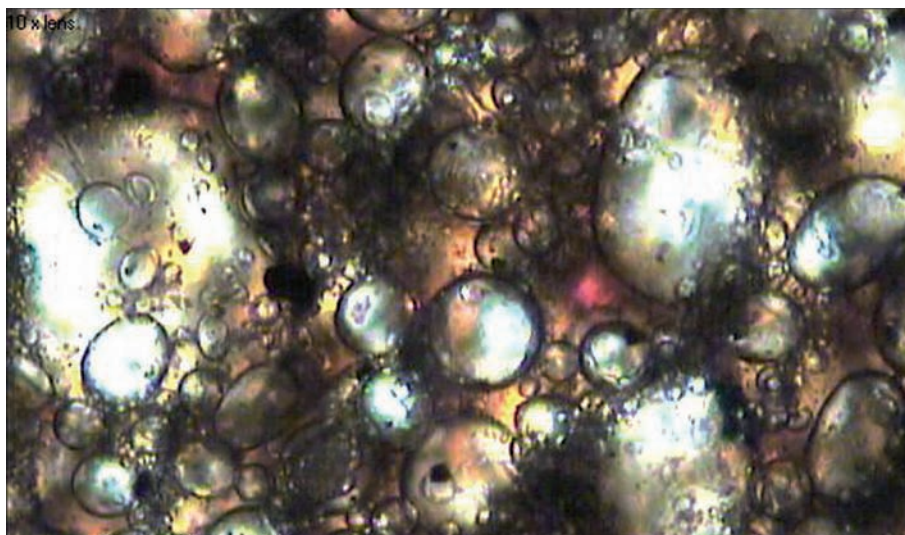


Рис. 4.2. Микрофотография ($\times 10$) эмульсии «вода в нефти»

образованию стабильной эмульсии с малым содержанием воды. Примером такой конверсии могут служить обсуждаемые ниже межфазовые эмульсионные слои.

Химический состав воды. Известно, что минерализованная вода образует с нефтью более устойчивые и быстро стареющие эмульсии, чем пресная. Считается [5], что содержащиеся в пластовой воде хлориды, являющиеся сильными электролитами, способствуют быстрой коагуляции и гелеобразованию эмульгирующих веществ, присутствующих в нефти.

Эмульгирующие вещества (эмульгаторы). При образовании эмульсий формируется развитая поверхность дисперсной фазы, на которой адсорбируется значительное количество веществ, стабилизирующих эмульсию. Эти вещества называются эмульгирующими веществами (эмульгаторами). Адсорбируясь на границе раздела фаз, они снижают межфазное поверхностное натяжение и создают вокруг частиц дисперсной фазы прочные бронирующие оболочки. В результате свободная энергия эмульсии уменьшается, а ее стабильность возрастает. Эмульгирующими веществами являются:

- природные ПАВ (асфальтены, смолы, парафины, некоторые соли органических кислот);
- различные ПАВ искусственного происхождения, попадающие в нефть или воду при технологических процессах добычи нефти;
- кристаллы минеральных солей;
- механические примеси в виде мелкодисперсных частиц песка и глины;
- продукты коррозии – мелкодисперсная гидроокись железа, сульфид железа.

Распространенная теория «голова–хвост» объясняет (рис. 4.3), каким образом эмульгаторы стабилизируют эмульсии. Органические эмульгаторы проявля-

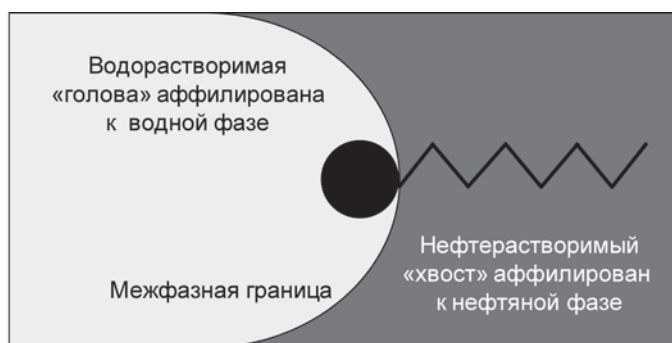


Рис. 4.3. Эмульгаторы – теория «голова–хвост»

ют ограниченную растворимость как в нефти, так и в воде, в силу чего прочно закрепляются на межфазной границе. Закрепление механических примесей на границе раздела фаз обусловлено избирательным смачиванием отдельных участков их поверхности. Считается, что стабильность эмульсий зависит не столько от концентрации эмульгирующих веществ и эмульгаторов в нефти, сколько от их коллоидного состояния.

Возраст эмульсии. Стабильность эмульсии обычно возрастает со временем, поскольку эмульгирующие вещества, первоначально распределенные также и в объеме эмульсии (а не только на межфазной границе), со временем все больше адсорбируются на межфазной границе. Таким образом, старые эмульсии намного стабильнее свежих. В эмульсиях легких нефтей диффузия эмульгирующих веществ к межфазной границе происходит легче, поэтому такие эмульсии «стареют» быстрее. Отсюда следует простое правило – разделять эмульсию на нефть и воду следует как можно раньше после ее образования.

Температура – наиболее значимый фактор снижения стабильности эмульсий. При росте температуры стабильность эмульсии снижается за счет трех эффектов: во-первых, уменьшается вязкость нефти, облегчая коалесценцию глобул дисперсной фазы, во-вторых, бронирующие оболочки ослабевают (вплоть до полного разрушения) за счет расширения глобул воды, в-третьих, за счет уменьшения плотности нефти возрастает разность плотностей фаз, что увеличивает скорость выделения воды.

Об особом виде эмульсий

На нефтяных месторождениях средней и поздней стадий разработки в нефтяных технологических резервуарах иногда скапливается многокомпонентная дисперсная система, которую не удастся разрушить обычными деэмульгаторами. Такую субстанцию называют ловушечной эмульсией, межфазовым эмульсионным слоем (МЭС) или «пирогами», поскольку в технологических резервуарах эти

эмульсионные слои иногда чередуются со слоями обезвоженной нефти. В зависимости от технологических условий, состава нефти, ее обводненности и концентрации эмульгирующих веществ, МЭС могут иметь различные физико-химические характеристики. МЭС существенно отличаются от обычных (свежих) эмульсий.

Причина образования МЭС – старение не полностью разрушенной эмульсии, содержащей повышенную концентрацию эмульгирующих веществ, которые формируют стойкую бронирующую оболочку на межфазной границе и практически полностью исключают возможность ее разрушения при коалесценции глобул воды [2, 6]. Свежая эмульсия, поступающая в резервуар, не в состоянии полностью «пройти» через МЭС, что приводит к дальнейшему увеличению толщины МЭС.

На ряде нефтяных месторождений в нефтяных технологических резервуарах присутствует не поддающийся разрушению МЭС мощностью до 3 м. Для того чтобы не нарушать технологический процесс подготовки нефти, МЭС перекачивают в отдельные резервуары на хранение. Так, например, на некоторых месторождениях Западной Сибири в 2000–2006 гг. МЭС были заполнены несколько резервуаров общим объемом до 20000 м³.

Изучение образцов МЭС нижеволжских нефтяных месторождений [7] позволило установить, что МЭС представляют собой гетерогенную смесь воды, нефти и эмульгирующих веществ, которые здесь представлены АСПО в аморфном и кристаллическом состоянии и мелкодисперсными механическими примесями. Реологические исследования показали, что при низких скоростях сдвига МЭС имеет вязкость, превышающую вязкость нефти более чем в тысячу раз. Вязкость МЭС уменьшается с ростом температуры при температурах ниже температуры плавления парафинов. При температурах выше температуры плавления парафинов, наблюдали замедление и стабилизацию снижения вязкости с ростом температуры.

Добавление к МЭС больших концентраций дезэмульгаторов позволяет выделить из МЭС часть нефти и воды, но это приводит к дальнейшему уплотнению и упрочнению оставшейся части МЭС. МЭС можно разрушить центрифугированием или нагревом до 60–80 °С [8, 9], что требует дополнительных затрат на проектирование, строительство и эксплуатацию специального оборудования. На такие шаги нефтедобывающие компании не идут. Вместо этого МЭС либо выжигают (остатки утилизируют как отходы), либо частями подают в «голову» процесса подготовки нефти, осложняя его, либо перемещают на специальные полигоны, содержание которых требует регулярных экологических выплат.

4.3. РАЗРУШЕНИЕ ЭМУЛЬСИЙ

Процесс разрушения водонефтяных эмульсий т.е. их разделения на нефть и воду, начинается с флокуляции. Флокуляция – это образование скоплений капель (глобул) дисперсной фазы (воды). Скопления капель, образованные в результате флокуляции, переходят из объема эмульсии к межфазной границе. Визуально хо-

рошую флокуляцию характеризует прозрачная, без видимых капель воды, нефть в верхней части аппарата или бутылки³⁵. Следующий шаг разрушения эмульсии – коалесценция. Это укрупнение (слияние) флокулированных капель при их столкновении друг с другом. Далее крупные капли воды выделяются (сепарируются) из объема эмульсии под действием силы тяжести.

Скорость выделения (сепарации) дисперсной фазы из эмульсии под действием силы тяжести описывается законом Стокса³⁶:

$$V_c = \frac{2}{9} \cdot \frac{g r^2 (\rho_d - \rho_v)}{\mu}, \quad (4.1)$$

где V_c – установившаяся скорость выделения дисперсной фазы, м/с; r – радиус глобулы дисперсной фазы (радиус Стокса), м; ρ_d – плотность дисперсной фазы, кг/м³; ρ_v – плотность внешней фазы, кг/м³; μ – динамическая вязкость внешней фазы, Па·с; g – ускорение свободного падения, м/с².

Для полидисперсных систем, к которым относятся водонефтяные эмульсии, практически невозможно точно определить радиус Стокса. Кроме того, закон Стокса не учитывает важного фактора, влияющего на скорость разрушения эмульсии, – площадь поверхности сепарации. Тем не менее закон Стокса удобен для практических целей, поскольку указывает основные факторы, способствующие разрушению эмульсий:

- разность плотности нефти и воды: является движущей силой процесса разделения водонефтяных эмульсий под действием силы тяжести;
- вязкость нефти – чем она ниже, тем выше скорость выделения воды;
- размер глобул (капель) воды – скорость выделения капель воды возрастает пропорционально их радиусу во второй степени.

Выбор способа и аппаратного оформления процесса разрушения водонефтяной эмульсии (обезвоживания нефти, подготовки нефти) определяется количеством и свойствами эмульсии, поступающей на УПН, в первую очередь ее обводненностью, температурой и стабильностью (устойчивостью). При проектировании УПН научно-исследовательские и проектные организации выполняют исследование эмульсий и предлагают соответствующую технологию подготовки нефти. В нефтяной промышленности принято разделять технологии обезвоживания нефти на:

- механические;
- термические;
- химические;
- термохимические;
- электрические.

³⁵ Некоторые исследователи пользуются термином «*red wine*» (красное вино) для обозначения внешнего вида нефти, освобождающейся от глобул воды при интенсивной флокуляции.

³⁶ Изначально был выведен Джорджем Стоксом в 1851 г. для силы трения, действующей на сферические тела в вязкой жидкости.

Механические технологии обезвоживания нефти – отстаивание, гидроциклонирование и фильтрация. Отстаивание, как правило, применяют для отделения свободной (легко отделяющейся) воды. Скорость разделения эмульсии здесь описывается законом Стокса. Применяют непрерывный или реже периодический режимы отстаивания. В отстойниках непрерывного действия отстаивание осуществляется в условиях постоянного движения эмульсии через аппарат. Различают горизонтальные (рис. 4.4) и вертикальные отстойники непрерывного действия. Последние (за рубежом их обозначают терминами «gun barrel» или «wash tank») использовались на раннем этапе развития нефтяной промышленности и сегодня практически не встречаются. В настоящее время в качестве вертикальных отстойников непрерывного действия используют технологические резервуары – вертикальные резервуары большого объема, размещаемые в конце технологической схемы подготовки нефти (рис. 4.5). В качестве отстойников периодического действия обычно используют те же технологические вертикальные резервуары: отстаивание происходит при неподвижном состоянии эмульсии. Стойкие мелкодисперсные эмульсии плохо разделяются при отстаивании: для их разрушения требуются дополнительные технологические операции.

Мы не будем останавливаться на описании отстойников и резервуаров, поскольку их устройство, ассортимент и режимы работы детально описаны в литературе (см., например, [10, 11, 12]). Упомянутые выше гидроциклоны и фильтры так-



Рис. 4.4. Горизонтальный отстойник непрерывного действия



Рис. 4.5. Вертикальный резервуар

же подробно описаны в различных источниках, однако авторы не встречали использования этих аппаратов на российских месторождениях для разрушения эмульсий «вода в нефти»³⁷. Причина этого, вероятно, в низкой производительности, сложности и высоких эксплуатационных затратах при использовании такого оборудования.

Термические технологии обезвоживания нефти используют тепловую обработку эмульсии для ее разрушения. Как показано выше, при нагреве водонефтяной эмульсии уменьшаются вязкость и плотность нефтяной фазы, а также ослабевают бронирующие оболочки вокруг глобул воды, что способствует разделению эмульсии на нефть и воду.

Нагрев эмульсии осуществляют в специальных установках; температура нагрева до 70 °С. Разработан большой ассортимент таких установок, самыми распространенными из которых являются трубные печи. В них общий поток поступающей эмульсии разделяется трубами-змеевиками на несколько параллельных, что обеспечивает увеличение площади контакта эмульсии с нагревательными элементами и ее быстрый разогрев.

Одним из видов термических аппаратов являются сепараторы-подогреватели (heater treater). Аппараты такого типа впервые были использованы на морских добывающих платформах, благодаря тому, что они конструктивно (в одном сосуде (рис. 4.6)) совмещают процессы нагрева входящей жидкости, сепарации газа, обезвоживания нефти и очистки воды, т.е. заменяют несколько аппаратов. Сепаратор-подогреватель, как правило, состоит из двух секций – секции нагрева входящей жидкости и секции коалесценции (рис. 4.7). В секции нагрева находится узел вво-

³⁷ В разд. 4.6 рассмотрено применение гидроциклонов для разрушения эмульсий «нефть в воде».



Рис. 4.6. Внешний вид сепаратора-подогревателя, установленного на одном из месторождений Западной Сибири

да и распределения входящей жидкости, направляющий водонефтяную эмульсию сверху вниз, и жаровая труба. При движении вдоль жаровой трубы эмульсия нагревается, из нее выделяется газ и свободная (легко отделяющаяся) вода. После такой предварительной подготовки эмульсия попадает в секцию коалесценции. Коалесцеры представляют собой устройства с развитой поверхностью самых разнообразных конструкций, которые являются ноу-хау производителей аппаратов. Принцип работы коалесцеров – значительное увеличение площади отстаивания без увеличения размеров аппарата. Глобулы воды оседают на поверхности «начинки» коалесцеров, коалесцируют и под действием силы тяжести стекают вниз, откуда вода отводится в систему очистки. Нефть всплывает в верхнюю часть секции и отводится на следующую ступень подготовки.

Сепаратор-подогреватель российского производства НГВРП (нефтегазоводо-разделитель с прямым подогревом) выпускается предприятием «Курганхиммаш».

Химические технологии обезвоживания нефти – применение специальных химических реагентов – деэмульгаторов для разрушения эмульсий. Механизм действия, состав и классификация деэмульгаторов подробно обсуждаются в разд. 4.4. Деэмульгаторы, как правило, подают на вход системы подготовки нефти. Подача деэмульгатора в систему может быть как периодической, так и непрерывной. В настоящее время почти повсеместно применяют непрерывную подачу деэмульгаторов. Приемлемыми считаются дозировки деэмульгаторов 10–30 г на тонну подготовленной нефти, однако для разрушения стабильных эмульсий может потребоваться до 100–150 г деэмульгатора на тонну подготовленной нефти.

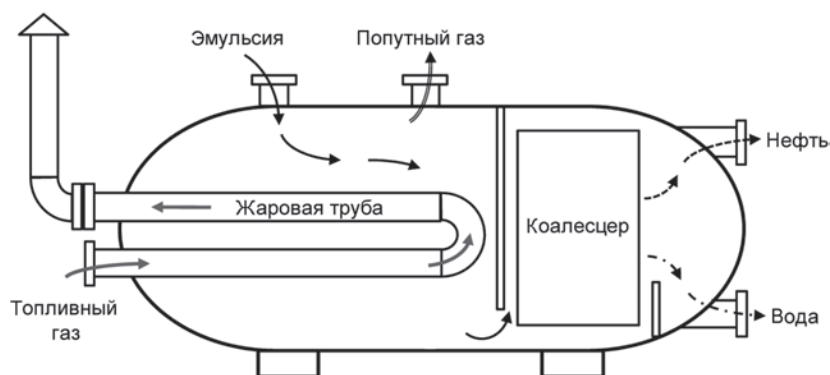


Рис. 4.7. Упрощенная схема работы сепаратора-подогревателя

Термохимические технологии обезвоживания нефти, как понятно из названия, являются комбинацией двух предыдущих методов.

Электрические технологии обезвоживания нефти. Аппараты для разрушения эмульсий посредством воздействия на них электрического поля, называемые электродегидраторами (ЭДГ), работают на переменном токе промышленной частоты, реже на постоянном токе. Под действием электрического поля изначально сферическая капля воды трансформируется в диполь эллиптической формы. Наличие выраженных электрических полюсов облегчает сближение и коалесценцию капель воды (рис. 4.8). На эффективность работы ЭДГ влияют свойства эмульсии и ее обводненность, однако основной фактор эффективности – напряженность электрического поля. Напряжение на электродах колеблется от 10^4 до $4,5 \cdot 10^4$ В. При конструировании ЭДГ учитывают, что существует как нижний предел напряженности электрического поля, ниже которого невозможно преодолеть сопротивление бронирующей оболочки, так и верхний предел, при превышении которого глобулы воды реэмульгируют, т.е. снова образуют эмульсию.

Отметим, что электрическое обезвоживание нефти на российских нефтяных месторождениях в настоящее время применяют редко. Зачастую ЭДГ, изначально предназначенные для этой цели, работают при отключенном электрическом поле, т.е. в режиме отстойников.

Из нетрадиционных методов разделения эмульсий можно упомянуть технологию магнитогидродинамической обработки. В [13] показано, что эффективность деэмульгатора при проведении магнитогидродинамической обработки возрастает из-за повышения дипольных моментов их молекул и роста положительных зарядов на отдельных атомах. То есть этот метод можно квалифицировать как вспомогательный по отношению к химическому.

Как будет показано ниже, указанные технологии обезвоживания нефти не применяют отдельно друг от друга, конкретная технологическая схема подготовки нефти всегда является комбинацией трех и более перечисленных методов.

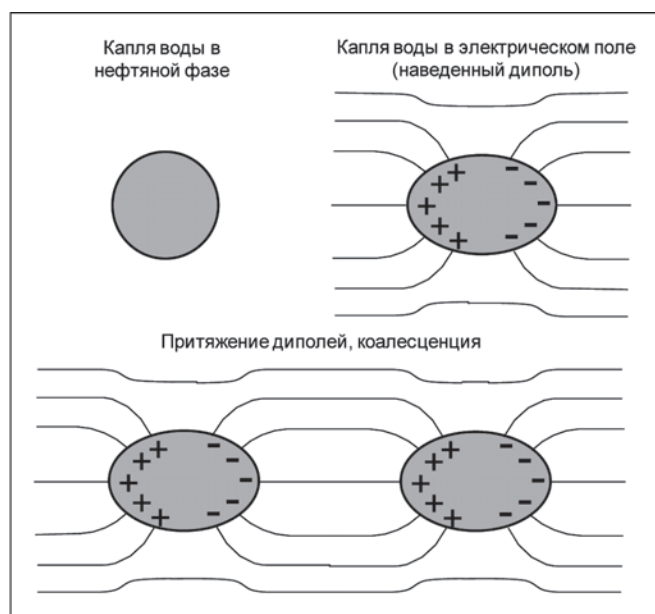


Рис. 4.8. Механизм разрушения эмульсии в электрическом поле

Следует отметить, что авторам не известна ни одна УПН, которая функционировала бы сегодня без применения деэмульгаторов. То есть фактически признаю, что использование химической технологии обезвоживания нефти в комплексе с механической и термической технологиями обеспечивает максимальное обезвоживание нефти при приемлемых эксплуатационных затратах. Количество, размеры и взаиморасположение технологических аппаратов могут быть различными.

Технологические схемы подготовки нефти

Для конкретных условий оптимальной технологической схемой подготовки нефти следует считать такую, которая при наименьших капитальных и эксплуатационных затратах позволяет получать нефть требуемого качества. Мы условно разделим все технологические схемы на две группы в зависимости от обеспечиваемой ими степени подготовки нефти: установки предварительной подготовки нефти и установки подготовки нефти товарного качества. В принципе, установки предварительной подготовки могут быть размещены на любом участке системы сбора и транспорта нефти начиная с кустовых площадок добывающих скважин [12], однако на практике предварительную подготовку нефти не производят на кустовых площадках. Одной из причин этого является то, что два элемента единой технологической системы – добыча и подготовка нефти – в реальности слабо связаны между собой на организационном уровне в современной структуре нефтедобывающих предприятий.

Авторы проанализировали свыше ста технологических схем подготовки нефти, существующих (или существовавших) на нефтяных месторождениях России, Казахстана и Азербайджана в период с 1999 по 2010 г. Абсолютное большинство этих схем включает устройство предварительного отбора газа (УПОГ), газосепараторы, трехфазные отстойники, печи подогрева, концевое сепарационное устройство (КСУ), технологические и товарные резервуары. Взаиморасположение аппаратов внутри УПН настолько различно, что невозможно определить универсальные принципы проектирования таких объектов. Очевидно, это результат работы различных школ проектирования. Можно также предположить, что в отдельных случаях имеет место недостаточная проработка информации (на стадии проектирования) о физико-химических свойствах эмульсии, подлежащей обработке, поскольку не все УПН в состоянии обеспечить проектные показатели подготовки нефти. Поэтому в качестве примера на рис. 4.9 мы приводим не универсальную,

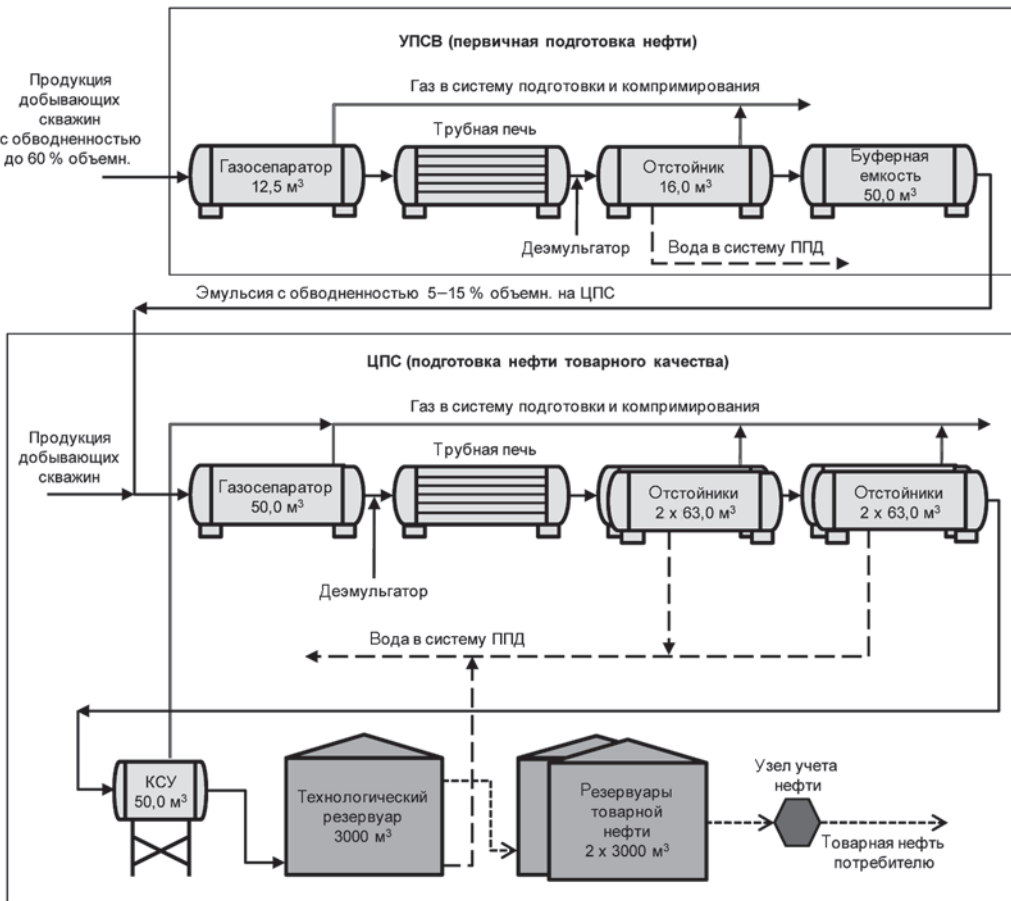


Рис. 4.9. Принципиальная схема подготовки нефти

а реальную схему подготовки нефти, точнее, две схемы – предварительной подготовки (на УПСВ) и подготовки товарной нефти (на ЦПС).

На стадии предварительной подготовки (УПСВ) газоводонефтяная смесь из добывающих скважин поступает в газосепаратор, где отделяется значительная часть газа, что облегчает последующее разделение нефти и воды. Затем эмульсию нагревают в трубной печи и подают в горизонтальный отстойник непрерывного действия, в котором происходит выделение части содержащейся в эмульсии воды. Через буферную емкость (накопитель) частично подготовленную эмульсию транспортируют на ЦПС для дальнейшей подготовки.

На ЦПС поступает эмульсия как из добывающих скважин, так и от одной или нескольких УПСВ. Здесь газоводонефтяная смесь последовательно проходит газосепаратор, трубную печь, две стадии сепарации в горизонтальных отстойниках непрерывного действия, КСУ, технологический и товарные резервуары. В результате газоводонефтяная смесь превращается в эмульсию, затем в частично подготовленную нефть и далее в нефть товарного качества, которую через узел учета нефти отправляют потребителю.

Отличительной особенностью морской добычи нефти является ограниченное пространство нефтедобывающих платформ, не позволяющее разместить на них сепараторы и технологические аппараты больших размеров, характерные для месторождений, расположенных на суше, а также технологические или товарные резервуары, в которых нефть обычно находится от нескольких часов до нескольких суток, что обеспечивает ее дополнительное обезвоживание. На морских нефтедобывающих платформах время пребывания продукции скважин в технологических аппаратах составляет минуты, а не десятки минут (часы). Так, в системе подготовки нефти на добывающей платформе «Моликпак» (проект «Сахалин-2»), состоящей из трех ступеней сепарации и ЭДГ (рис. 4.10), общее время нахождения эмульсии в системе не превышает 14 мин [14].

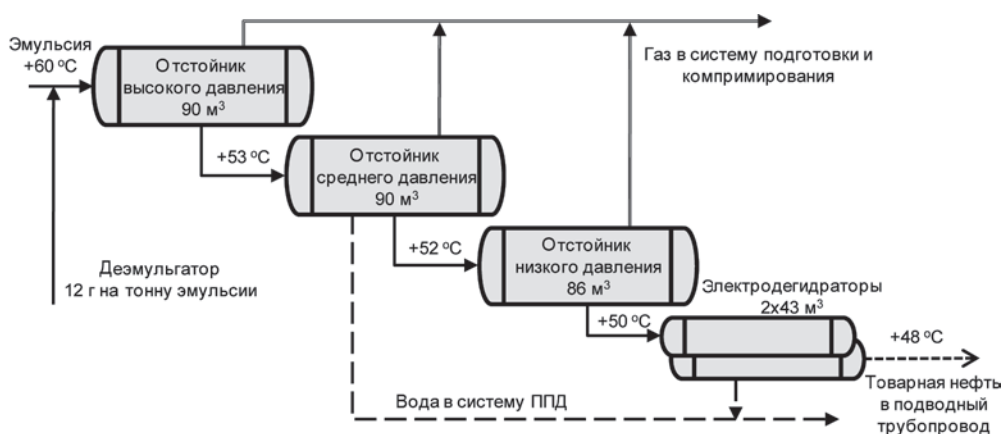


Рис. 4.10. Принципиальная технологическая схема подготовки нефти платформы «Моликпак» (проект «Сахалин-2»)

Место ввода деэмульгатора в систему следует выбирать так, чтобы обеспечить максимальное время контакта реагента с эмульсией. В большинстве случаев деэмульгатор подают на вход первого по очереди технологического аппарата либо аппарата, в который поступает предварительно нагретая эмульсия (см. рис. 4.9, 4.10). Иногда для увеличения времени контакта деэмульгатора с эмульсией применяют так называемую путевую деэмульсацию, или трубную деэмульсацию. Для этого деэмульгатор вводят в систему на значительном удалении от УПСВ или УПН, например, на устье добывающей скважины, ГЗУ или начальном участке трубопровода. Этот прием используют для обработки тяжелых нефтей и нефтей с низкой температурой.

4.4. ДЕЭМУЛЬГАТОРЫ

Деэмульгаторами мы будем называть вещества, способствующие разрушению эмульсий «вода в нефти»³⁸.

Деэмульгирующее действие ПАВ было эмпирически обнаружено в середине прошлого века. Исчерпывающей модели воздействия деэмульгатора на процесс разрушения эмульсии пока не существует, что связано с многообразием протекающих при этом процессов. В упрощенном виде современное представление о механизме действия деэмульгатора, согласно теории академика П.А. Ребиндера, сводится к следующему. Деэмульгатор обладает большей поверхностной активностью, чем природные эмульгирующие вещества. При введении в эмульсию деэмульгатор адсорбируется на поверхностном слое глобул воды, пептизирует и вытесняет с него эмульгирующие вещества, заменяя их адсорбционным слоем и существенно снижая поверхностное натяжение, благодаря чему они относительно легко флокулируют и коалесцируют [11, 15, 16].

Таким образом, эффективный деэмульгатор должен обладать выраженным сродством к межфазной границе эмульсии, обеспечивать интенсивную флокуляцию и коалесценцию глобул воды, а также гидрофилизацию взвешенных частиц и перераспределение их в водную фазу.

Современный деэмульгатор представляет собой смесь специально подобранных активных основ (баз) в соответствующем растворителе. Количество баз в формуле различно, но в большинстве деэмульгаторов их от двух до четырех. В зависимости от химической природы одни базы ускоряют выделение основной части воды, другие глубоко обезвоживают нефть, третьи являются смачивающими веществами для механических примесей и т.п. В эффективном реагенте базы не только выполняют индивидуальные функции, но и проявляют синергизм. Общая доля активных основ в товарной форме деэмульгатора редко превышает 40 % масс., остальное – растворитель, что обусловлено необходимостью обеспечить приемлемые технологические свойства реагента (низкую вязкость, низкую температуру застывания и др.). Однако деэмульгаторы не всегда были такими.

³⁸ В отличие от обратных деэмульгаторов, рассмотренных в разд. 4.6.

Краткая история деэмульгаторов

Считается, что деэмульгаторы, как отдельный класс веществ, относящихся к нефтепромысловой химии, «родились» в начале XX в. в США, когда назрела необходимость разрушать нефтяные эмульсии, которые не разрушались механическими технологиями обезвоживания нефти. Однако способ химического обезвоживания нефти был запатентован в 1913–1914 гг. практически одновременно в России (Беркган) и США (Барникель). В качестве деэмульгаторов использовали доступные в те времена неорганические вещества: железный купорос, карбонат натрия, позже соли карбоновых и нафтеновых кислот, продукты нейтрализации окисленного керосина или газойля. Эффективные дозировки таких деэмульгаторов составляли от 2 до 20 кг на тонну нефти. На рынке деэмульгаторов первоначально превалировали американские компании.

К 1930-м гг. на многих нефтяных месторождениях СССР возросла обводненность добываемой нефти, но существующие способы подготовки нефти (отстой или выжигание нефти в открытых земляных амбарах) были малопродуктивными. Пример нерационального метода обезвоживания нефти – способ Буха: обработка эмульсии серной кислотой с последующей промывкой водой. Эту операцию также проводили в земляных амбарах, она была небезопасна, трудоемка и приводила к значительным потерям легких углеводородов. Исследования в области обезвоживания нефти проводились отдельными научными коллективами не системно, без изучения имеющегося отечественного и зарубежного опыта и обмена им. Со значительным опозданием стало очевидным, что использование химических реагентов является неременным условием эффективной подготовки нефти. В этот период в качестве деэмульгаторов были испытаны анионоактивный реагент НЧК («нейтрализованный черный контакт»), а также сульфокислый кальций, сульфокислый алюминий и нафтенаты алюминия [17]. Наиболее эффективным оказался НЧК, представлявший собой смесь продуктов сульфирования, смолистых веществ и сульфатов, с эффективными дозировками 500–800 г/т. Активной основой НЧК являлись сульфонафтеновые кислоты. Сначала его получали как побочный продукт при очистке нефтяных дистиллятов серной кислотой, олеумом или серным ангидридом. Когда потребность в деэмульгаторах возросла, началось строительство специальных установок для производства НЧК, первая из которых была запущена в 1943 г. на Уфимском нефтеперерабатывающем заводе.

Великая Отечественная война приостановила исследования в области разработки деэмульгаторов и к 1950-м гг. на месторождениях СССР по-прежнему использовали НЧК, в опытно-промышленном режиме – нейтрализованные кислые гудроны. За рубежом, в первую очередь в США, в это время в качестве деэмульгаторов начали применять продукты целевого синтеза. Так, использование блоксополимеров окисей алкиленов в качестве деэмульгаторов позволило сократить расход реагента до 150–200 г/т нефти [25]. Революционным можно считать начало применения неионогенных деэмульгаторов, получаемых тогда конденсацией окисей алкиленов:

этилена, пропилена, бутилена с алкилпроизводными, содержащими подвижный атом водорода (спирты и фенолы).

С 1960-х гг. в уфимском институте ВНИИСПТнефть разработали способ синтеза фосфорилированных производных полиэтиленгликолевых эфиров спиртов и технологию их получения на основе отечественного сырья. Деэмульгатор на основе смеси гексаэтиленгликолевых эфиров синтетических спиртов C_8-C_{10} и хлорокиси фосфора получил название «Оксифос». Реагент проходил лабораторные испытания на самых различных эмульсиях, но не был внедрен на нефтяных месторождениях. Тогда же были проведены испытания неионогенных ПАВ (КАУ-ФЭ, УФЭ, ОП-7 и ОП-10) в качестве деэмульгаторов. Их эффективные дозировки составили в среднем 50–75 г/т.

В это же время на российском рынке появились зарубежные деэмульгаторы, и институту БашНИПИнефть было поручено изучить их свойства. Опытно-промышленные испытания, проведенные в 1962 г. на Московском нефтеперерабатывающем заводе, показали, что при расходе 20–30 г/т деэмульгаторы «Диссолван-4411» (Dissolvan) и «Диссолван-4422» обеспечивают тот же уровень подготовки нефти, что и НЧК при дозировке не ниже 400 мг/л.

К 1970-м гг., после многочисленных сравнительных испытаний водорастворимых и нефтерастворимых деэмульгаторов, наиболее эффективными были признаны последние.

В 1980-х гг. затраты на деэмульгаторы достигали 30 % себестоимости подготовки нефти. Для снижения стоимости деэмульгаторов и повышения их эффективности требовались специальные научные исследования и организация производства на основе их результатов. Было создано НПО «Союзнефтепромхим», которое разработало деэмульгатор СНПХ-44, представляющий собой 50 %-ный раствор дипроксамина-157 в кубовых остатках производства бутанола и ароматическом растворителе, позднее – деэмульгаторы «Дипроксамин 157–65М», «Проксамин 385–50», «Проксанол 305–50», «Реапоны» 1, 2, 3, 4В и 101, СНПХ-42, СНПХ-43, ДСН-20 [17].

Классификация деэмульгаторов

Рынок деэмульгаторов чрезвычайно привлекателен для производителей реагентов нефтепромысловой химии в силу упомянутой выше фактической «безальтернативности» деэмульгатора при подготовке нефти (повторим, что авторам не известна ни одна УПН, которая функционировала бы сегодня без применения деэмульгаторов). Количество известных деэмульгаторов велико и продолжает стремительно нарастать, что привело к необходимости провести их классификацию. Приведем три наиболее распространенных подхода к классификации деэмульгаторов.

В основу первого подхода положена ионная классификация Шварца и Перри, принятая в 1960 г. Третьим международным конгрессом по ПАВ в Кёльне [18], согласно которой все активные основы, из которых состоят деэмульгаторы, делятся

на ионогенные (образующие ионы в водных растворах) и неионогенные (не образующие ионов в водных растворах).

Ионогенные активные основы подразделяются на анионоактивные, катионоактивные и амфотерные. К анионоактивным относят вещества, молекулы которых диссоциируют в воде на катион металла или водорода и гидрофобный анион ПАВ, в состав которого входит основная углеводородная часть молекулы. Типичным представителем являлся описанный выше НЧК. Катионоактивные ПАВ – вещества, диссоциирующие в воде на поверхностно-активный катион и неактивный (малоактивный) анион. Эта немногочисленная группа включает в основном соли алкиламинов и пиридиновых соединений. К амфотерным ПАВ относят вещества, в молекуле которых одновременно присутствуют основные и кислотные группы. Диссоциируя, эти вещества образуют анионоактивные или катионоактивные ионы в зависимости от pH среды.

Неионогенные активные основы могут быть как водо-, так и нефтерастворимыми. Этот тип соединений позволяет широко варьировать свойства ПАВ путем изменения молекулярного веса гидрофильной и гидрофобной частей за счет комбинирования баз с различным гидрофильно-липофильным балансом.

Гидрофильно-липофильный баланс³⁹ (ГЛБ) характеризует степень взаимодействия с водой отдельных групп, входящих в состав молекулы вещества. Количественно ГЛБ есть отношение молекулярных масс гидрофильных и липофильных (т.е. гидрофобных) групп молекулы вещества и может иметь значения от 1 до 20 (по другим источникам, до 40). ПАВ, имеющие ГЛБ меньше 10, преимущественно липофильны, больше 10 – преимущественно гидрофильны. Чем больше значение ГЛБ (от 10 и выше), тем сильнее проявляется гидрофильные свойства молекулы. Неионогенные активные основы имеют относительно высокую стоимость, но их эффективные дозировки значительно меньше, чем у ионогенных баз. Большинство современных деэмульгаторов состоят из неионогенных активных основ.

Согласно второму подходу, деэмульгаторы различаются по области применения.

К первой группе относят деэмульгаторы, применяемые для разрушения водонефтяной эмульсии «вода в нефти». Базами для этой группы деэмульгаторов являются алкилфенолформальдегидные смолы, оксиалкилированные полиамины, модифицированные эпоксидные смолы, кремнийорганические соединения и др.

Вторая группа – реагенты, применяемые для разрушения водонефтяных эмульсий «нефть в воде», т.е. согласно подходу, принятому нами, эти реагенты мы не называем деэмульгаторами. Это «обратные» деэмульгаторы, которые мы рассмотрим в разд. 4.6.

К третьей группе относят реагенты комплексного действия, работающие одновременно как деэмульгаторы и ингибиторы коррозии. Это в основном реагенты, получаемые на основе оксиалкилированных полиалкиленполиаминов и тиазиновые четырехзамещенные аммониевые соли полиэпигалогидрина.

³⁹ Английский термин для ГЛБ – relative solubility number, RSN.

Четвертая группа – деэмульгаторы, применяемые для разрушения эмульсий с повышенным содержанием взвешенных частиц. Такие реагенты имеют в своем составе вещества, способствующие смачиванию взвешенных частиц и переводу их в водную фазу – смесь алкилсульфосукцинатов и этоксилированного алкилфенола или алкоксилированный эфир сорбита и жирной кислоты, смешанный с органосерной кислотой и замещенным ионом аммония, а также сульфированные соединения, додецилбензолсульфоновая кислота.

В пятую группу выделяют деэмульгаторы, предназначенные для обессоливания нефти.

Третий подход подразделяет деэмульгаторы на три группы в зависимости от применяемого растворителя и, следовательно, растворимости в водной или нефтяной фазе эмульсии:

- метанол;
- смесь ароматических углеводородов и низших спиртов;
- водный раствор метанола.

Заметим, что такая классификация малополезна, поскольку для деэмульгаторов, как и для многих других реагентов, используемых в нефтепромысловой химии, понятия «водорастворимый» и «нефтерастворимый» достаточно условны. В гл. 3 мы отмечали, что многие органические вещества, для практических целей именуемые водорастворимыми, на самом деле образуют с водой не истинные растворы, а коллоидные. Поэтому количество деэмульгатора, присутствующее в водной и углеводородной фазах эмульсии, будет определяться коэффициентом распределения данного реагента.

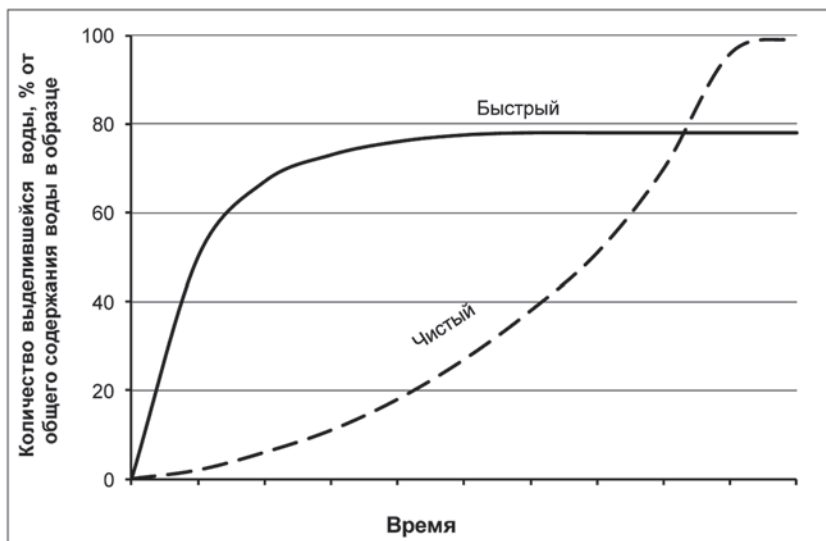


Рис. 4.11. Динамика выделения воды из эмульсии в присутствии быстрого и чистого деэмульгаторов

Накопленный авторами опыт применения деэмульгаторов позволяет ввести еще одну классификацию деэмульгаторов – по динамике процесса обезвоживания нефти (этот практический подход отвечает задачам выбора оптимального деэмульгатора, которые обсуждаются в следующем разделе):

– «быстрые» деэмульгаторы обладают высокой скоростью сепарации основного количества воды, содержащейся в эмульсии, однако не обеспечивают глубокого обезвоживания нефти. Деэмульгаторы этого типа применимы в системах предварительного сброса воды и при путевой деэмульсации, т.е. там, где требуется быстрое разделение эмульсии на нефть и воду;

– «чистым» деэмульгаторам присуща плавная динамика сепарации воды, но глубина обезвоживания нефти к концу периода сепарации у таких реагентов ощутимо выше, чем у «быстрых». Такие реагенты логично использовать для подготовки нефти товарного качества.

На рис. 4.11 показана динамика выделения воды из эмульсии в присутствии типичных «быстрого» и «чистого» деэмульгаторов при одинаковых условиях.

4.5. ВЫБОР И ПРИМЕНЕНИЕ ДЕЭМУЛЬГАТОРОВ

Лабораторные испытания деэмульгаторов

Деэмульгаторы, как и другие реагенты нефтепромысловой химии, всегда выбирают по алгоритму лабораторные испытания (выбор)—опытно-промышленные испытания—промышленное применение.

Стандартного метода лабораторных испытаний (выбора) деэмульгаторов (ГОСТ, ASTM и др.) не существует, как не существует и специального названия для лабораторного метода выбора деэмульгаторов. Лабораторный метод испытания (выбора) деэмульгаторов в англоязычной литературе имеет неофициальное название «ботл-тест» (bottle test), дословный перевод – бутылочный тест. Это название указывает на относительную простоту как самого метода, так и используемого оборудования. Российские авторы иногда используют термины «bottle test», «бутылочный тест», «испытания в бутылке».

Ниже мы попытались обобщить опыт выбора деэмульгаторов в лабораторных условиях, накопленный за прошедшие два десятилетия.

Отбор проб эмульсии. Золотое правило при лабораторных испытаниях деэмульгаторов – использование свежих проб эмульсии так часто, как это возможно. Эмульсии легкой нефти быстро стареют и изменяют свои свойства, и проба, отобранная всего несколько часов назад, теряет репрезентативность. Эмульсии тяжелой нефти стареют не так быстро, и могут быть использованы в течение 24 ч или дольше. Если нет возможности отбирать свежую эмульсию перед каждой серией испытаний, это необходимо делать хотя бы раз в день.

Перед отбором пробы пробоотборное устройство (включая все подводящие линии) должно быть промыто отбираемой эмульсией (жидкостью). Для этого сливают объем жидкости, равный 4–5-кратному объему пробоотборного устройства с подводящими линиями.

Для лабораторных испытаний используют эмульсию, не содержащую дезэмульгаторов. Если нет возможности получить пробу, не содержащую дезэмульгатора, из одной точки системы, необходимо отобрать индивидуальные пробы со всех направлений работающих скважин (трубопроводов) и составить композитную пробу, исходя из дебитов этих скважин (трубопроводов). Это трудоемкий процесс, однако следует осознавать, что выбор эффективного дезэмульгатора невозможно сделать с использованием эмульсии только одного направления или одной скважины, если обработке дезэмульгатором подлежит эмульсия, получаемая с нескольких объектов. Другой вариант, на который нефтедобывающие предприятия соглашались редко, – приостановить подачу дезэмульгатора, выждать время прохождения порции эмульсии, содержащей дезэмульгатор, и затем отобрать пробу. В этом случае не следует использовать в качестве точек отбора проб узлы дозирования дезэмульгатора, даже если подача реагента остановлена: невозможно полностью исключить попадания реагента в пробу. Если на месторождении применяют другие реагенты (для бурения, заканчивания и ремонта скважин, ингибиторы коррозии и солеотложений и др.), то их присутствие в пробе допустимо и желательно, так как в реальной системе они также будут присутствовать в эмульсии и, возможно, оказывать влияние на процесс ее разрушения: некоторые реагенты нефтепромысловой химии проявляют свойства эмульгаторов и затрудняют разрушение эмульсий.

Отбор проб желательно производить при низком давлении в системе, поскольку перепад давления на пробоотборнике может вызвать дополнительное эмульгирование, которое не характерно для системы. При высоком давлении в точке отбора пробу отбирают под давлением с использованием специального устройства и разгазируют в лаборатории.

Там, где нет специальных пробоотборников, следует избегать отбора жидкости из верхней и нижней частей трубопровода, предпочтительными для отбора проб являются вертикальные участки трубопровода.

До начала лабораторных испытаний дезэмульгаторов определяют содержание воды в эмульсии (обводненность эмульсии) методом центрифугирования. Центрифужную пробирку (предпочтительнее использовать 12,5 мл пробирки стандарта API) наполняют на 50 % толуолом (ксилолом), затем дополняют эмульсией до 100 %-ного уровня. Эмульсию тщательно перемешивают с толуолом и центрифугируют 4 мин (для тяжелых нефтей дольше) при скорости вращения центрифуги 1500–2000 об./мин. Фиксируют количество выделившейся воды W_c и величину эмульсионного слоя E (% объемн.), наблюдаемые значения удваивают для поправки на 50 % растворителя. В эту же пробирку добавляют 2–4 капли лабораторного разрушителя эмульсии (единственным реагентом такого рода является реагент F-46, выпускаемый компанией «Бейкер Петролайт»), тщательно пере-

мешивают и повторно центрифугируют. Фиксируют объем выделившейся воды W_o (% объемн.) (наблюдаемое значение удваивают), который принимают равным обводненности эмульсии. W_o – это максимальный объем воды, который может быть выделен из данного образца эмульсии при лабораторных испытаниях. Если $W_o < 5$ %, то такой образец непригоден для лабораторных испытаний деэмульгаторов и следует найти другую точку отбора.

Соотношение E/W_c есть показатель стабильности эмульсии. Российские нефтедобывающие предприятия в качестве показателя стабильности эмульсии часто используют величину, называемую агрегативной устойчивостью эмульсии (АУ), которую рассчитывают по формуле:

$$АУ, \% = \frac{W_o - W_c}{W_o} \cdot 100. \quad (4.2)$$

Иногда вместо АУ определяют разрушенность эмульсии (РЭ):

$$РЭ, \% = \frac{W_c}{W_o} \cdot 100. \quad (4.3)$$

Для расчетов АУ и РЭ стандартной методики определения W_c и W_o не существует. Иногда эти показатели определяют, как описано выше, по результатам центрифугирования без добавления и с добавлением лабораторного разрушителя эмульсии (или деэмульгатора) соответственно. В других случаях W_c определяют без центрифугирования после нагрева и отстоя, а W_o рассчитывают по формуле:

$$W_o = 0,7E + W_c, \quad (4.4)$$

где 0,7 – эмпирический коэффициент объемного содержания воды в эмульсионном слое. Показатели АУ и РЭ можно, наряду с расчетами, описанными ниже, использовать при выборе деэмульгатора.

Выбор начальной дозировки при лабораторных испытаниях деэмульгаторов и последующее сравнение деэмульгаторов. При лабораторных испытаниях невозможно достичь той интенсивности перемешивания деэмульгатора с эмульсией, которая существует в реальной системе, – это одно из ограничений метода лабораторных испытаний. Его компенсируют превышением лабораторных дозировок деэмульгаторов над промышленными, как правило, в 2–3 раза. Поэтому перед тем как начать сравнение различных деэмульгаторов, определяют лабораторную дозировку (ЛД) базового деэмульгатора, т.е. того реагента, который промышленно применяют на данном месторождении и с которым будут сравнивать все остальные деэмульгаторы. ЛД – это минимальная дозировка базового деэмульгатора, при которой для данных лабораторных условий (время, температура и интенсивность перемешивания) достигается обезвоживание нефти, близкое к наблюдаемому в реальной системе. Последующее сравнение деэмульгаторов проводят при концентрации, которая на 10–20 % ниже ЛД. Например, если ЛД составляет 50 мг/л, то



Рис. 4.12. Оборудование для лабораторных испытаний деэмульгаторов: центрифуга, градуированные бутылки, центрифужные пробирки, шприцы-дозаторы, водяной термостат

сравнение выбранных для испытаний деэмульгаторов выполняют при 40 мг/л – для «ужесточения» условий отбора реагентов.

Определение ЛД, как и сравнение выбранных для испытаний деэмульгаторов, проводят по одной и той же схеме, описанной ниже (см. рис. 4.13).

Пробу эмульсии разливают по специальным бутылкам (наиболее удобными являются 100 мл градуированные бутылки с коническим дном и винтовой крышкой (см. рис. 4.1, 4.12)) и выдерживают около 15 мин в водяном термостате при температуре, равной средней температуре эмульсии в системе. Если температура эмульсии в разных аппаратах УПН существенно отличается, возможно, далее для лабораторных испытаний понадобится несколько термостатов с предустановленной температурой. Затем бутылки извлекают из термостата и в каждую из них дозируют заранее определенные концентрации деэмульгаторов (для выбора ЛД базовый деэмульгатор⁴⁰ дозируют в концентрациях, превышающих дозировку в реальной системе в 0,5; 1,5; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0 раз). Для сравнения деэмульгаторов используют одинаковую «рабочую дозировку» (РДз) (мг/л), на 10–20 % меньшую, чем ЛД, при этом базовый деэмульгатор используют в каждой серии испытаний: с ним сравнивают испытываемые реагенты.

⁴⁰ Если на месторождении, где проводят испытания, деэмульгатор еще не применяют, в качестве базового реагента допустимо использовать любой деэмульгатор, который по тем или иным соображениям может считаться подходящим для данных условий.

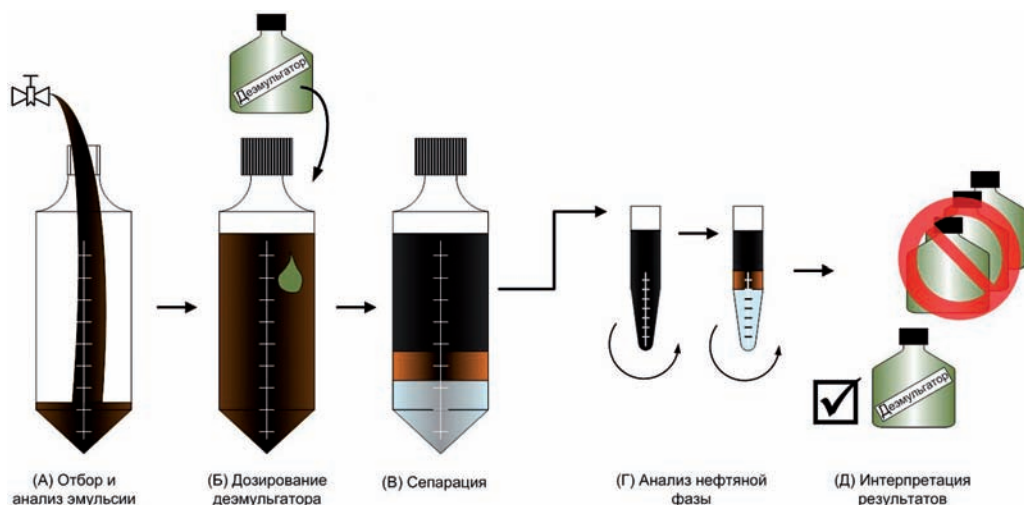


Рис. 4.13. Алгоритм лабораторных испытаний деэмульгаторов

Различные деэмульгаторы имеют различные концентрации активных основ. Для обеспечения сравнимости результатов испытаний дозировки испытываемых деэмульгаторов обычно приводят к одной концентрации активных основ, такой же, как в базовом деэмульгаторе (если она известна), и к выбранной РДз:

$$РДз_{\phi} = \frac{V_{\text{б}} \cdot РДз}{10^6} \cdot \frac{АО_{\text{бд}}}{АО_{\text{д}}}, \quad (4.5)$$

где $V_{\text{б}}$ – объем бутылки, мкл; $РДз_{\phi}$ – фактическая дозировка, мг; $АО_{\text{бд}}$ – концентрация активных основ в базовом деэмульгаторе, %; $АО_{\text{д}}$ – концентрация активных основ в испытываемом деэмульгаторе, %; 10^6 – коэффициент перевода литров в микролитры.

Так, если объем бутылки равен 100 мл, выбранная РДз – 100 мг/л, концентрация активных основ в базовом деэмульгаторе 40 %, то для базового деэмульгатора фактическая дозировка составит $(10^5 \cdot 100 / 10^6) \cdot (40 / 40) = 10$ мг, а для деэмульгатора с концентрацией активных основ 23 % – $(10^5 \cdot 100 / 10^6) \cdot (40 / 23) = 17,4$ мг.

Бутылки интенсивно встряхивают для того, чтобы обеспечить хорошее перемешивание деэмульгатора с эмульсией. При ручном встряхивании обычно выполняют 200 встряхиваний в течение 2–4 мин. При использовании механических устройств – 3–5 мин при 200 ходах в минуту достаточно для большинства случаев. Однако может потребоваться более длительное – от 0,5 до 1 ч – перемешивание, например, для тяжелой вязкой нефти или для моделирования путевой деэмульсации. В общем случае приемлемыми считаются такие интенсивность и продолжительность перемешивания, при которых ЛД не будет превышать дозировку в реальной системе более чем в 3 раза.

Бутылки с эмульсией и деэмульгаторами помещают в водяной термостат на заранее рассчитанное время $t_{\text{с}}$ (время сепарации), соответствующее времени на-

хождения эмульсии в технологических аппаратах УПН. Рассчитать t_c можно по формуле:

$$t_c = \frac{v_p \cdot 1440}{Q_э}, \quad (4.6)$$

где t_c – время сепарации, мин; v_p – рабочий объем аппарата, м³; $Q_э$ – объем эмульсии (жидкости), поступающий на прием аппарата, м³/сут; 1440 – коэффициент перевода часов в минуты. Если эмульсия «проходит» несколько аппаратов (см. рис. 4.10), то общее время сепарации равно сумме времен нахождения эмульсии в каждом аппарате.

Расчет по формуле (4.6) является приблизительным, так как не учитывает, что часть рабочего объема аппарата может быть занята газом или водным слоем, и тогда t_c будет меньше расчетного значения. Поэтому на практике применяют эмпирическое правило «одной третьей»: для горизонтальных технологических аппаратов (трехфазный сепаратор, сепаратор-подогреватель, КСУ и др.) время сепарации равно одной третьей от t_c , рассчитанного по формуле (4.6). Это правило не устраняет неточность формулы (4.6), но ужесточает условия лабораторных испытаний деэмульгаторов, обеспечивая строгий отсев неэффективных в конкретной системе деэмульгаторов. *Далее, говоря о t_c , мы будем иметь в виду время сепарации с учетом правила «одной третьей».*

В течение всего времени нахождения бутылок с эмульсией в термостате (т.е. во время сепарации, или «отстоя») регистрируют через равные промежутки времени количество выделившейся воды. Данные о динамике выделения воды являются важной информацией, на основе которой принимают решение о выборе того или иного деэмульгатора. Динамика выделения воды является существенным фактором для систем с небольшим t_c , когда от деэмульгатора требуется быстрое отделение основного количества воды. Другой пример – системы с предварительным сбросом воды на УПСВ и окончательной подготовкой нефти на УПН: на УПСВ целесообразно использовать деэмульгатор, обеспечивающий отделение максимального количества воды и увеличивающий тем самым t_c на УПН.

При малом t_c (5–15 мин) рекомендуется в каждую серию испытаний включать небольшое (8–10) количество бутылок, иначе время, затрачиваемое на регистрацию показаний, будет близким к t_c , что приведет к ошибке при интерпретации результатов. При длительном времени сепарации (от 1 ч) допустимо использовать 40 и более бутылок.

В процессе сепарации важно также регистрировать цвет и прозрачность верхней части нефтяной фазы (верхней нефти), толщину и внешний вид эмульсионного слоя, а также качество выделившейся воды – качественные показатели, имеющие вспомогательное значение при анализе результатов лабораторных испытаний. Граница раздела нефть–вода может выглядеть тонкой и четкой, тогда как на самом деле приграничная зона насыщена эмульсией, что проявится при анализе усредненной пробы (см. ниже). Вызовут ли загрязненная нефтью вода

и эмульсионный слой осложнения, будет зависеть от особенностей конкретной системы. Например, небольшие сепараторы, используемые на морских нефтедобывающих платформах, имеют короткое t_c и при неправильно выбранном деэмульгаторе в них будет образовываться большое количество эмульсии на границе раздела нефть–вода. Для таких систем не следует применять деэмульгатор, хорошо обезвоживающий верхнюю нефть, но дающий нечеткую границу раздела нефть–вода. В то же время такой реагент сможет обеспечить нормативную подготовку нефти и воды в системах с достаточно большим суммарным объемом технологических аппаратов. Здесь, хотя эмульсионный слой и образуется на границе раздела нефть–вода, он, благодаря большому t_c , относительно невелик и способен пропускать через себя воду и механические примеси.

По истечении примерно половины времени сепарации выполняют коалесцирующее перемешивание. Это медленное и неинтенсивное (по сравнению с первоначальным) встряхивание, имитирующее движение эмульсии от одной ступени сепарации к другой. Продолжительность коалесцирующего перемешивания зависит от конкретных условий, здесь нет строгих правил. Для имитации систем с одним отстойником достаточно 25 встряхиваний, для систем с несколькими ступенями сепарации – 50–100. Для систем с малым t_c (5–15 мин) коалесцирующее перемешивание можно исключить. По окончании коалесцирующего перемешивания бутылки возвращают в термостат. Полезно фиксировать поведение образцов после коалесцирующего перемешивания: эмульсия, обработанная эффективным деэмульгатором, очень быстро вновь разделяется по окончании встряхивания.

При дозировках деэмульгатора, существенно превышающих ЛД, может быть получен отрицательный эффект в результате значительного снижения поверхностного натяжения на границе раздела нефть–вода. Такой эффект называют передозировкой (overtreatment). При испытаниях деэмульгаторов передозировка может проявляться как уменьшение объема отделяемой воды, сопровождаемое значительным увеличением толщины эмульсионного слоя и очень чистой верхней нефтью. В исключительных случаях можно видеть капли воды, плавающие на поверхности нефти.

По истечении t_c выполняют центрифугирование верхней нефти для того, чтобы определить остаточное содержание воды и неразрушенной эмульсии в нефтяной фазе. Для этого, используя шприц с длинной иглой, пробу нефти отбирают из бутылки с заранее выбранного уровня и центрифугируют с толуолом (ксилолом) (см. выше). Выбор уровня отбора пробы верхней нефти определяется плотностью нефти и внешним видом эмульсионного слоя. При исследовании тяжелой нефти пробу обычно отбирают из середины нефтяной фазы (срединный уровень). В случае легкой нефти пробу отбирают близко к границе раздела нефть–вода. Общее правило: если проба из срединного уровня помогает выявить различия в эффективности деэмульгаторов, следует использовать ее. Если же большинство реагентов показывают одинаково хорошие результаты по пробе срединного уровня, пробу следует отбирать ближе к границе раздела нефть–вода.

Количество эмульсии на разных уровнях нефтяной фазы может существенно различаться. Поэтому неправильно выбранный уровень отбора пробы верхней нефти может привести к ошибочным выводам об эффективности деэмульгатора. Один из таких случаев – исследуемая нефть легкая, и большинство испытываемых реагентов легко обезвоживают ее, а W_o мало. Другой случай – в системе присутствует в значительном количестве эмульсионный слой, и в пробах верхней нефти наблюдаются высокие значения E при дозировании различных деэмульгаторов. В этих случаях выполняют дополнительный анализ – так называемую усредненную пробу. Для этого из бутылок удаляют всю отделившуюся воду (используя шприц с длинной иглой), не захватывая эмульсионный слой. Оставшуюся нефть и эмульсию тщательно перемешивают и центрифугируют. Полученные значения E и W_o в данном случае будут характеризовать не пробу верхней нефти, а качество подготовленной нефти в целом. Нередко деэмульгатор выбирают именно по результатам тестирования усредненной пробы.

По окончании испытаний всех деэмульгаторов проводят отсев «худших» (в данных условиях) реагентов на основании их интегральной оценки по сравнению с базовым деэмульгатором. В дальнейших испытаниях не участвуют следующие деэмульгаторы: отделяющие меньшее количество воды, оставляющие больший эмульсионный слой (визуально) и большее количество стабильной эмульсии в нефтяной фазе, дающие худшее качество отделяемой воды (визуально). Для оставшихся реагентов повторяют испытания, изменяя один из параметров эксперимента – уменьшая дозировку деэмульгатора, реже температуру или t_c . На заключительном этапе «наилучший» реагент (или несколько реагентов) испытывают в широком диапазоне дозировок – от 25 до 200 % от РДз. Это позволяет получить информацию о поведении деэмульгатора в граничных условиях – при недостаточной и избыточной дозировках.

Лабораторные испытания деэмульгаторов: блендинг

Нередко выясняется, что деэмульгаторы, выбранные для испытаний, не обладают достаточной эффективностью в конкретных условиях. В этом случае выполняют блендинг (смешивание), представляющий собой по сути разработку новой формулы деэмульгатора. Для этого используют базы, которых в распоряжении производителя деэмульгаторов может быть от нескольких десятков до нескольких сотен. Базы для удобства объединяют в функциональные группы. В пределах каждой группы базы имеют сходный химический состав, и предполагается, что все базы в группе обладают похожим воздействием на эмульсию. Например, быстро отделяют основное количество воды, обеспечивают четкую межфазную границу или выделившаяся вода содержит низкую концентрацию углеводородов и др. Однако на практике, до начала лабораторных испытаний, трудно оценить, как именно будет работать та или иная функциональная группа баз в конкретных условиях. Это связано с тем, что проявляемые ими свойства в большой степени зависят от

свойств конкретных обрабатываемых эмульсий и технологических условий (температуры, времени сепарации, конструкции технологических аппаратов и др.). Кроме того, следует помнить о синергетическом эффекте блендинга, т.е. о том, что комбинация нескольких баз всегда эффективнее, чем отдельные базы.

Методика испытаний описана выше, а общая схема блендинга выглядит следующим образом.

Этап I. Индивидуально тестируют все выбранные для данных испытаний базы. Основные критерии отбора – общее количество выделившейся воды и скорость сепарации. По результатам теста выбирают лучшие базы – так называемые дроперы⁴¹. Как правило, дропер служит основой будущего деэмульгатора и будет составлять от 40 до 100 % всех активных основ, которые войдут в состав нового реагента.

Этап II. Комбинируют каждый из лучших дроперов со всеми остальными базами либо с теми, которые на этапе I показали результаты выше среднего. Пропорции дропер : другая база могут быть 1 : 1 или даже 1 : 3. Регистрируют синергизм, обращая внимание не только на скорость выделения воды, но и на величину эмульсионного слоя, качество воды, обводненность верхней нефти. Выбирают лучшие парные комбинации баз и исследуют их в соотношении 1 : 1, 1 : 2, 2 : 1, 1 : 3 и 3 : 1. Если получившаяся смесь полностью удовлетворяет требованиям, предъявляемым к деэмульгатору в данных конкретных условиях, например обладает достаточным быстродействием для условий предварительной подготовки нефти или обезвоживает нефть до товарного качества, блендинг можно считать завершенным. Если нет, переходят к следующему этапу.

Этап III. Выбранную пару баз комбинируют с другими базами. К выбору дополнительных компонентов смеси следует подходить дифференцированно, с учетом основного направления улучшения качества смеси. Так, если лучшие пары не обеспечивают достаточной глубины обезвоживания нефти, имеет смысл добавить к ним базы, которые дают лучшие результаты по обезвоживанию верхней нефти. Если отделяемая вода содержит значительное количество нефти, возможно, придется использовать базы, обладающие смачивающими свойствами. Выбирают лучшие «тройки» и испытывают их при неизменной общей дозировке в соотношениях 1 : 1 : 1, 1 : 2 : 3, 2 : 1 : 3, 2 : 3 : 1, 3 : 1 : 2, 3 : 2 : 1.

Этот же алгоритм применяют для поиска четвертого и последующих компонентов формулы. Как упомянуто выше, подавляющее большинство современных деэмульгаторов содержат от двух до четырех баз, но встречаются продукты и с более сложной формулой.

Другие методы оценки эффективности деэмульгаторов

Современная прикладная наука разрабатывает инструментальные методы исследования эмульсий и деэмульгаторов, основанные на измерении оптических

⁴¹ От англ. глагола to drop – падать, стекать каплями.

и электрических свойств эмульсий. Эти методы пока не нашли массового применения, в частности из-за сложного аппаратурного оформления. Напомним, что золотым правилом выбора эффективного деэмульгатора является использование свежих проб эмульсий, для чего испытания необходимо организовывать непосредственно на месторождении с использованием надежного портативного оборудования. Делаются попытки создать такие исследовательские установки. В [19] описан метод с использованием инфракрасного сенсора в комплексе с автоматическим титратором. ИК-излучение, создаваемое сенсором, отражается от поверхности изучаемой эмульсии. Интенсивность отраженного сигнала зависит от прозрачности нефти и обратно пропорциональна количеству эмульгированных капель воды. С помощью титратора испытываемый деэмульгатор дозируют в эмульсию и фиксируют сигнал сенсора. Интенсивность отраженного сигнала сравнивают с начальной (до дозирования деэмульгатора). Резкое изменение сигнала сенсора квалифицируют как достижение эффективной дозировки деэмульгатора.

Метод заслуживает внимания, хотя при планировании экспериментов и анализе полученных результатов сделаны две очевидные ошибки – в реальных системах деэмульгатор не вводят порциями (как при титровании), и, что более важно, скорость срабатывания у различных деэмульгаторов варьируется в широком диапазоне (см. рис. 4.11). Это означает, что титрованием затруднительно определить минимальную эффективную дозировку деэмульгатора. Кроме того, без наблюдений за толщиной и видом эмульсионного слоя, качеством отделяемой воды, степени обезвоживания верхней нефти исследования представляются нам неполными.

Вероятно, в ближайшее десятилетие будет разработан инструментальный метод изучения процессов стабилизации и разрушения нефтяных эмульсий, достаточно быстрый, компактный, экономичный и дающий хорошую воспроизводимость результатов, т.е. пригодный для использования в полевых условиях. До тех пор описанный выше метод лабораторных испытаний следует считать основным методом исследований и выбора деэмульгаторов.

Опытно-промышленные испытания деэмульгаторов

Логическим продолжением лабораторных испытаний являются опытно-промышленные испытания выбранного деэмульгатора. Поскольку их проводят на действующем оборудовании, сбой подготовки нефти и ликвидация его последствий (использование повышенных дозировок деэмульгатора, необходимость рециркуляции эмульсии, вывод из работы технологических аппаратов или резервуаров, сверхурочная работа персонала и др.) приводят к дополнительным материальным затратам. Поэтому важно детально изучить систему, где будут проводить опытно-промышленные испытания. Для изучения системы и подготовки к опытно-промышленным испытаниям мы рекомендуем собрать и проанализировать следующую информацию.

<i>Что?</i>	<i>Для чего это нужно?</i>
Требования предприятия к качеству нефти по содержанию остаточной воды и хлористых солей, а также максимально допустимая концентрация нефти в отделяемой воде	Определение критериев оценки эффективности деэмульгатора
Объем добычи нефти, воды и газа. Плотность нефти. Плотность воды. Концентрация нефти в отделяемой воде	Оценка возможных объемов использования деэмульгатора; расчет t_c
Тип лифта скважин месторождения (фонтан, газлифт, УЭЦН, ШГН). Тип и места проявления проблем (потенциальных проблем) в системе сбора и подготовки нефти	Оценка степени эмульгирования добываемой продукции (УЭЦН дает максимальную степень эмульгирования)
Пласт(ы), количество скважин, система сбора нефти (трубопроводы, ГЗУ)	Определение количества и расположения точек отбора проб при необходимости составление композитной пробы
Количество, тип и объем технологических аппаратов. Профиль температуры в системе (летний и зимний режимы). Точки сброса воды в технологических аппаратах и резервуарах. Проектная и фактическая загрузка аппаратов и резервуаров. Марка, существующая дозировка и существующая схема ввода деэмульгатора. Полезно начертить принципиальную схему (см. рис. 4.9)	Планирование опытно-промышленных испытаний, расчет t_c . При необходимости можно дать рекомендации по изменению технологической схемы или точки ввода реагента
Средства контроля уровней в технологических аппаратах и резервуарах (типы датчиков). Места и средства отбора проб. Наличие влагомеров. Возможность отбора проб эмульсии, не содержащей деэмульгатор	Оперативный контроль опытно-промышленных испытаний – сбор и анализ основных технологических показателей
Применение других реагентов (на скважинах, системе сбора и УПН): вид, дозировка, периодичность применения. При использовании автотранспорта для доставки нефти на УПН: место раскочки нефти из машин, время нахождения нефти в машинах или емкостях хранения до смешения со свежей нефтью. Возможная подача в систему «амбарной» и уловленной нефти. Периодичность пуска скребков. Периодичность очисток технологических емкостей	Изучение возможного влияния различных факторов на качество подготовки нефти
Описание системы поддержания пластового давления (или закачки воды в поглощающие горизонты): резервуары, насосы, фильтры, скважины, точки отбора проб	Контроль качества отделяемой воды
Требования к физико-химическим свойствам деэмульгатора (температура вспышки, вязкость, температура застывания, растворимость)	Формулирование окончательной товарной формы деэмульгатора: выбор концентрации активных основ, выбор растворителя и др.

Если процесс подготовки нефти во время проведения опытно-промышленных испытаний протекает с нарушениями, необходимо выявить вероятные причины и попытаться устранить их. Безусловно, невозможно дать рекомендации на все случаи и для любых систем, тем не менее рассмотрим наиболее типичные проявления нестабильной работы технологических аппаратов.

Рост эмульсионного слоя в технологических аппаратах – самый типичный признак неэффективной работы УПН. Он может быть вызван целым рядом отдельных причин и их комбинаций. Если эмульсия в технологическом аппарате после подачи деэмульгатора обладает таким же внешним видом и АУ, что и необработанная эмульсия, то вероятные причины следующие:

- недостаточная дозировка деэмульгатора, или деэмульгатор не подходит для данной системы;

- неправильно задан уровень межфазной границы в аппарате;
- снижение температуры эмульсии в аппарате;
- отсутствие электропитания (на ЭДГ или на дозировочном насосе);
- недостаточный рабочий объем аппарата.

Если на фоне роста эмульсионного слоя эмульсия в технологическом аппарате отличается от необработанной деэмульгатором по внешнему виду и АУ, то возможными причинами могут быть:

- недостаточная дозировка деэмульгатора, или деэмульгатор не подходит для данной системы;

- поступление нетипичной эмульсии, трудно поддающейся разрушению;
- чрезмерно большой объем или частота циркуляции трудноразрушаемой эмульсии;

- избыточная рециркуляция;
- низкое давление или скачки давления в аппарате;
- влияние других химических реагентов.

Причинами слишком низких или слишком высоких уровней в аппаратах могут быть:

- сбой в работе аппаратов на предыдущих ступенях сепарации;
- низкое давление в аппарате;
- неправильно задан уровень межфазной границы;
- избыточная рециркуляция.

Вероятные причины высокой обводненности нефти при небольшом эмульсионном слое в аппарате:

- передозировка деэмульгатора;
- неисправность сливной арматуры аппарата;
- недостаточный рабочий объем аппарата;
- загрязнение аппарата механическими примесями;
- скачки давления;
- слишком высокий уровень межфазной границы.

Рассмотрим указанные вероятные причины и меры по их устранению более подробно.

Недостаточная дозировка деэмульгатора, или деэмульгатор не подходит для данной системы. Безусловно, это первое, на что нужно обратить внимание при нарушении процесса подготовки нефти. Возможно, дозировочная установка не обеспечивает требуемого объема ввода деэмульгатора. Необходимо убедиться,

что установлен нужный расход. В частности, различие в дозировках базового и испытываемого деэмульгаторов может иметь место, если плотность и вязкость испытываемого деэмульгатора отличаются от базового. Хорошая практика – иметь под рукой паспорт качества, лист безопасности и технический бюллетень на оба деэмульгатора. Также следует убедиться, что дозировочный насос, подводящие линии, манометры и мерное стекло дозировочной установки не имеют течей и не закупорены. Допускается увеличить расход реагента на 5–10 % и тщательно следить за изменениями в системе. Не рекомендуется значительно увеличивать дозировку деэмульгатора, поскольку в системах с большим временем стабилизации это не позволит зафиксировать оптимальную дозировку и сделает сомнительным экономическую целесообразность применения нового деэмульгатора. Если очевидны недостатки в размещении точки ввода деэмульгатора, необходимо обсудить возможность изменения этой части технологической схемы.

Неправильно задан уровень межфазной границы в аппарате. Если уровень межфазной границы слишком высокий или низкий, аппарат работает в ненормативном режиме. Если уровень межфазной границы низкий, то большую часть аппарата занимает нефть, а меньшую – отделяемая вода. С понижением межфазной границы время нахождения нефти в аппарате увеличивается, тем самым достигается ее более глубокое обезвоживание. Понижение уровня выполняют с целью улучшить качество подготовки нефти, иногда за счет ухудшения качества отделяемой воды. Если уровень межфазовой границы высокий, то имеет место противоположный эффект – водная фаза имеет больший объем и, следовательно, уменьшается время сепарации. Повышение уровня предпринимают в случаях, когда важно добиться высокого качества отделяемой воды.

Снижение температуры эмульсии в аппарате. Как показано выше, температура – один из наиболее важных факторов разрушения эмульсии, ее поддержание на требуемом уровне – залог эффективной подготовки нефти. Например, может оказаться, что жаровая труба в сепараторе-подогревателе не развивает нужной температуры из-за отложения на ее поверхности минеральных солей (см. гл. 2). В этом случае логичным будет использовать ингибитор солеотложений. Кроме того, следует проверить подводящие линии и регуляторы, влажность газа или нефти, используемых для питания горелки, – это возможные источники нарушения снабжения аппарата теплом.

Недостаточный рабочий объем аппарата. Правильно выбранный объем технологического аппарата – еще один важный фактор успешного разрушения эмульсии. Например, может оказаться, что вновь построенный аппарат или резервуар не обеспечивает нормативной подготовки нефти. В этом случае следует удостовериться, что его фактический объем и фактический объем поступающей эмульсии соответствуют проектным величинам. Кроме того, необходимо избегать одновременного запуска в работу большого количества добывающих скважин, если это будет увеличивать нагрузку на аппарат сверх нормативной.

Отсутствие электропитания на ЭДГ или на дозировочном насосе. Следует проверить источники питания и электроды (что, однако, не всегда возможно), обработать эмульсию ударной дозой деэмульгатора или смачивающего реагента. При обнаружении на электродах солеотложений использовать ингибитор солеотложений.

Поступление нетипичной эмульсии, трудно поддающейся разрушению. Нетипичная (для данной системы) эмульсия – это эмульсия, которая по своим свойствам (температура, обводненность, АУ, концентрация эмульгирующих веществ) отличается от эмульсии, обычно поступающей на данную УПН. Самое важное для устранения данной проблемы – установить источник нетипичной эмульсии, которым могут служить:

- увеличение или уменьшение объема поступления продукции скважин, например, из-за остановки (запуска) отдельных скважин, кустов или направлений сбора нефти;
- увеличение обводненности продукции, например, в результате обводнения скважин, ранее дававших нефть с малым содержанием воды;
- нефть и эмульсия из других продуктивных пластов, новых скважин или нового месторождения;
- эмульсия с высокой концентрацией механических примесей;
- жидкость, попадающая в продукцию скважины в результате сквозной коррозии обсадных колон;
- нефть, собранная с мест аварийных разливов и из амбаров;
- реагенты и отходы бурения, заканчивания и ремонта скважин (вынос бурового раствора, буровых присадок, реагентов для кислотных обработок и др.);
- АСПО, попадающие в продукцию скважин при очистке НКТ скребками;
- рециркулируемая на УПН эмульсия;
- нефть, уловленная в водных резервуарах;
- донные отложения аппаратов предыдущей ступени сепарации.

Если невозможно устранить источник нетипичной эмульсии, следует его контролировать, ограничивая попадание такой эмульсии на УПН во время проведения опытно-промышленных испытаний. Кроме того, полезно провести лабораторные испытания деэмульгатора на нетипичной эмульсии. Если выяснится, что выбранный для опытно-промышленных испытаний деэмульгатор не разрушает нетипичную эмульсию, заново провести лабораторные испытания деэмульгаторов с учетом присутствия нетипичной эмульсии.

Чрезмерно большой объем или частота циркуляции трудно разрушаемой эмульсии. Вообще говоря, на российских нефтяных месторождениях рециркуляция трудно разрушаемой эмульсии не распространена. Тем не менее считаем уместным упомянуть, что основное правило здесь – рециркулировать столько трудно разрушаемой эмульсии и с такой периодичностью, которые может выдержать данный аппарат или система. Слишком большой объем трудно разрушаемой эмульсии приведет к сокращению времени сепарации и, как следствие, к отсут-

ствию ожидаемого эффекта – разрушению трудно разрушаемой эмульсии. Для рециркуляции нефти, собранной с мест аварийных разливов и из амбаров, а также уловленной нефти и отходов бурения рекомендуется подобрать специальный деэмульгатор для их предварительной обработки. По возможности такую жидкость следует обрабатывать отдельно от обычной эмульсии, а при большом объеме, подлежащем обработке, – выделить под нее отдельный технологический аппарат.

Низкое давление и скачки давления в аппарате. Скачки давления могут способствовать переливу неразрушенной эмульсии через перегородку в сепараторе, а недостаточное давление – способствовать недозагрузке аппарата. При обнаружении таких отклонений следует удостовериться, что газовый фактор поступающей газожидкостной смеси жидкости не изменился, а также проверить исправность регуляторов газа, выпускных клапанов, обратных клапанов и датчиков уровней.

Влияние других химических реагентов. Некоторые химические реагенты являются сильными эмульгаторами. Следует уточнить, какие реагенты нефтепромысловой химии могут присутствовать в системе, уделяя повышенное внимание ударным обработкам биоцидами, ингибиторами коррозии, растворителям АСПО и диспергаторами парафинов. Если на УПН привозят машинами нефть с других месторождений (такой способ транспортировки нефти иногда используют на новых месторождениях), возможно, что нефтевозы до загрузки нефтью использовали для перевозки химических реагентов или воды.

Передозировка деэмульгатора. Как указано выше, передозировка сопровождается уменьшением объема отделяемой воды и ростом эмульсионного слоя. Для профилактики передозировки рекомендуется проверить фактический расход деэмульгатора и при необходимости уменьшить его. Для устранения последствий передозировки необходимо удалить из аппаратов или резервуаров нефть, содержащую излишнее количество деэмульгатора. Возможное решение – подать эту нефть на вход системы, т.е. смешать ее с необработанной деэмульгатором эмульсией.

Неисправность сливной арматуры аппарата. Возможно, в элементах сливной арматуры скопились механические примеси или солеотложения, мешающие их нормальному срабатыванию и выпуску необходимого количества воды или нефти из аппарата. В некоторых случаях может потребоваться остановка аппарата для инспекции и ремонта.

Загрязнение аппарата механическими примесями. Отложения песка, глины, продуктов коррозии, неразрушенной эмульсии снижают полезный объем аппарата, уменьшая время нахождения в нем эмульсии. Механические примеси могут попадать в подготовленную нефть и воду и ухудшать их качество. Для борьбы с механическими примесями необходимо установить источники их поступления в аппарат. Это может быть связано с передозировкой деэмульгатора или являться результатом ремонтных работ на скважинах. Поступление механических примесей возможно с уловленной или амбарной нефтью, которые, как правило, содержат высокие концентрации различных посторонних веществ, в том числе и механических примесей. По возможности следует изолировать некондиционную нефть от основного потока поступающей жидкости. В некоторых случаях может

потребоваться ударная обработка аппаратов растворителями солейотложений или смачивающими реагентами или полная остановка и очистка аппарата.

Если устранение описанных выше причин не приносит ощутимых положительных результатов и эмульсионный слой остается большим или сохраняет тенденцию к росту, следует увеличить дозировку деэмульгатора. Если это не помогает, вновь провести лабораторные испытания деэмульгаторов, при необходимости сделать рекомендации по замене деэмульгатора или оптимизации технологического процесса.

Следует помнить, что от ошибок (как субъективных, так и объективных) не застрахованы даже опытные исследователи и положительное совпадение результатов лабораторных испытаний деэмульгатора с результатами его опытно-промышленных испытаний не выше 70 %. В 10 % случаев выбранный по результатам лабораторных испытаний деэмульгатор вообще не будет работать в системе [20]. При любом исходе опытно-промышленных испытаний важно критически проанализировать полученные результаты, сравнить их с результатами лабораторных испытаний и при необходимости провести работу над ошибками.

Пример 1. Неудачные опытно-промышленные испытания деэмульгатора

Для опытно-промышленных испытаний на крупном нефтяном месторождении (Нижневартовский район), которое эксплуатируется с 1970-х гг. и находится на поздней стадии разработки, был предложен деэмульгатор, отличавшийся по результатам лабораторных испытаний быстрым действием и высоким качеством обезвоживания нефти. Для испытаний выбрали пять технологических объектов, представлявших все уровни подготовки добываемой продукции (рис. 4.14).

ДНС-1, ДНС-2 и ДНС-3 имели сходные технологические параметры. Эмульсия в объеме 42000–44000 м³/сут с обводненностью около 95 % и температурой около 35 °С последовательно проходила первичную газосепарацию (УПОГи или горизонтальные газосепараторы), затем одну или две ступени трехфазной сепарации (горизонтальные отстойники общим рабочим объемом от 800 до 1000 м³) и

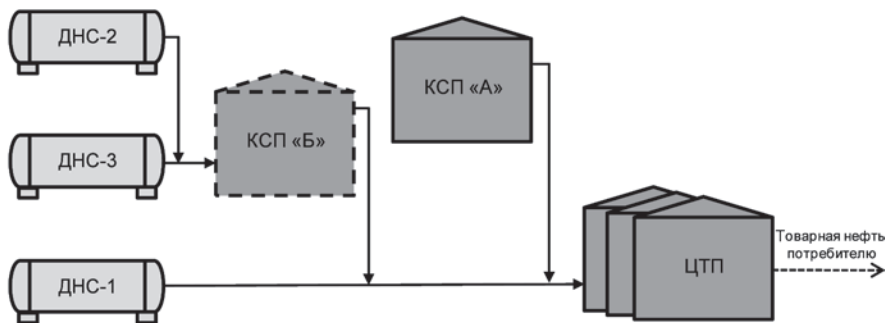


Рис. 4.14. Укрупненная схема транспортировки и подготовки нефти

концевую газосепарацию на КСУ (100–200 м³). Предварительно подготовленную нефть с остаточной обводненностью от 1 до 10 % напрямую или после дополнительного отстоя в резервуаре откачивали на КСП «Б» (не участвовал в испытаниях) или на центральный товарный парк (ЦТП). Деэмульгатор в концентрации 40–80 г/т нефти подавали на прием всех ДНС.

На КСП «А» продукцию скважин и нескольких ДНС (до 39000 м³/сут, обводненность до 95 %, температура 35–40 °С) последовательно подавали в газосепараторы (400 м³ суммарно), отстойники, КСУ (100 м³), технологический резервуар (10000 м³) и в динамический резервуар, откуда через узел учета подготовленную нефть откачивали на ЦТП. Деэмульгатор в концентрации до 55 г/т подавали в голову процесса.

ЦТП принимал предварительно подготовленную нефть с обводненностью 3–12 % и температурой 6–15 °С в объеме 10000–12000 м³/сут. Нефть поступала в КСУ (суммарный объем 200 м³), печи, где ее нагревали до 50 °С, в горизонтальные отстойники (одновременно работали 15 аппаратов суммарным объемом 3000 м³). Обезвоженная нефть поступала в технологический, а затем в динамический резервуар (10000 м³ каждый). Товарную нефть (остаточная обводненность < 1 % объемн.) из динамического резервуара через узел учета откачивали потребителю. Деэмульгатор в концентрации 6 г/т подавали на прием КСУ.

До начала опытно-промышленных испытаний было известно, что на всех объектах, за исключением ДНС-3, происходит накопление МЭС. Источники происхождения МЭС – подземное и наземное оборудование добывающих скважин и трубопроводы ССН. Как указано выше, месторождение находится на поздней стадии разработки. При его эксплуатации проводят большое количество ремонтных операций на скважинах с использованием различных реагентов; имеет место вынос из пластов механических примесей – глины и песка; во многих добывающих скважинах происходит отложение АСПО, которые растворяют горячей нефтью или растворителями. Как следствие высокой обводненности продукции добывающих скважин в трубопроводах ССН протекает интенсивная углекислотная коррозия, продукты которой попадают в поток жидкости. Механические примеси, продукты коррозии, АСПО, а также некоторые химические реагенты являются сильными эмульгаторами, что приводит к образованию МЭС. В данном случае МЭС содержал 42–64 % объемн. воды, а его углеводородная фаза – до 4,3 % объемн. АСПО и до 1,3 % объемн. механических примесей. МЭС накапливался в отстойниках и резервуарах, сокращая их полезный объем и препятствуя фильтрации вновь поступающей эмульсии, тем самым способствуя нарушению процесса подготовки нефти. МЭС плохо поддавался разрушению путем использования ударной дозы деэмульгатора с последующей рециркуляцией.

Новый деэмульгатор начали применять на всех объектах испытаний одновременно. Через 48–76 ч с начала подачи нового деэмульгатора регистрировали рост обводненности продукции на выходе ДНС-1, ДНС-2, КСП «А» и ЦТП (в среднем от 40 до 95 % от первоначальной). На ДНС-2, КСП «А» и ЦТП высота эмульсионного слоя в технологических резервуарах превысила обычную пример-

но на 60–70 %; технологический резервуар на КСП «А» был временно выведен из процесса (для статического отстоя эмульсии) и для подготовки нефти использовали другой резервуар. Через 120–140 ч после начала опытно-промышленных испытаний они были остановлены на всех объектах, кроме ДНС-3, где накопление МЭС отсутствовало. На ДНС-3 новый деэмульгатор справился с подготовкой нефти при дозировке на 75 % меньшей, чем дозировка базового реагента.

Анализ результатов опытно-промышленных и лабораторных испытаний показал, что при лабораторных испытаниях деэмульгаторов был допущен ряд ошибок:

- для лабораторных испытаний использовали эмульсию, отобранную только из одной скважины;

- температура сепарации была выбрана 40 °С, хотя на всех ДНС она не превышала 35 °С, а на ЦТП поступала нефть с температурой не выше 15 °С с нагревом в середине процесса до 50 °С;

- время сепарации было выбрано 40 мин, что соответствовало продолжительности динамической сепарации в аппаратах, но не учитывало время сепарации в технологических резервуарах на КСП «А» и ЦТП, которое составляло более 4 ч;

- при анализе результатов центрифугирования нефтяной фазы было зафиксировано наличие в ней остаточной эмульсии, но этим фактом пренебрегли из-за небольшого (0,3–0,5 % объемн.) содержания эмульсии. Однако именно этот показатель характеризует эффективность разрушения МЭС. Поэтому был ошибочно выбран быстрый деэмульгатор, которому присуща относительно высокая скорость отделения воды, но низкая эффективность разрушения стабильных эмульсий. Такие реагенты «осушают» МЭС, не разрушая его полностью, что приводит к его дополнительной стабилизации.

Таким образом, отступления от фактических технологических условий и упрощения, допущенные при планировании лабораторных испытаний (нерепрезентативность использованной для исследований эмульсии, некорректные температура и время сепарации), оказались настолько существенными, что привели к выбору неэффективного для данных условий деэмульгатора. Следует подчеркнуть, что невнимательное отношение к результатам, полученным при лабораторных испытаниях деэмульгаторов (в данном случае было проигнорировано наличие остаточной эмульсии), приводит к ошибочному выбору реагента.

Пример 2. Успешные опытно-промышленные испытания деэмульгатора

УПСВ, расположенная в Западной Сибири (г. Когалым), принимала на подготовку около 48000 м³/сут продукции скважин с обводненностью около 45 % объемн. и температурой 20 °С. Газожидкостная смесь через УПОГ поступала в четыре вновь построенных сепаратора-подогревателя, далее через КСУ жидкость попадала в технологические резервуары, откуда частично подготовленную нефть откачивали на ЦПС, находящийся в 30 км от УПСВ. Деэмульгатор (40 г/т нефти) подавали на прием УПОГ. Тот же деэмульгатор применяли на ЦПС.

Температура нагрева жидкости в сепараторах-подогревателях достигала 48 °С. Суммарная паспортная производительность четырех сепараторов-подогревателей составляла 40000 м³/сут. Норматив обводненности нефти на выходе из аппаратов составлял 5 % объемн., а концентрация нефтепродуктов в подтоварной воде не должна была превышать 40 мг/л. Специалистам предприятия не удавалось поднять фактическую загрузку четырех сепараторов-подогревателей выше 23400 м³/сут без нарушения требований к подготовке нефти по обводненности и к концентрации нефтепродуктов в воде. Время отстоя в сепараторах-подогревателях при полной загрузке составляло 15 мин. Отел подготовки нефти предприятия начал поиск путей решения проблемы, и, в первую очередь, встал вопрос об эффективности используемого деэмульгатора.

Одна из компаний, производящих реагенты нефтепромысловой химии, провела лабораторные испытания и предложила новый деэмульгатор взамен используемого на УПСВ. При переводе УПСВ на новый деэмульгатор при его дозировке не выше 35 г/т нефти максимальную загрузку аппаратов удалось довести до 47000 м³/сут (200 % к первоначальной), не ухудшая показателей подготовки нефти: обводненность нефти на выходе из аппаратов была не более 4,0 % объемн., а концентрация нефтепродуктов в воде – 12,0 мг/л. При этом температуру нагрева жидкости в сепараторах-подогревателях снизили до 42 °С.

Такое улучшение работы УПСВ полностью соответствовало ожиданиям, однако примерно через 36 ч после начала испытаний был отмечен рост эмульсионного слоя в технологических аппаратах ЦПС, куда поступает предварительно подготовленная нефть с УПСВ, и соответственно ухудшилось качество товарной нефти ЦПС. Представители нефтедобывающего предприятия и компании-производителя деэмульгатора обсудили возможные причины роста эмульсионного слоя на ЦПС, провели лабораторные исследования совместимости базового и нового деэмульгаторов, а также качественного состава нефти, поступающей на ЦПС. Было установлено, что совместное использование деэмульгаторов не ухудшает эффективности подготовки нефти на ЦПС. Однако нефть с УПСВ на входе ЦПС (т.е. в конце 30-км трубопровода) содержала повышенную концентрацию различных примесей: АСПО, продуктов коррозии, песка и др. По общему мнению, причиной временного нарушения подготовки нефти на ЦПС явился переход УПСВ на новый деэмульгатор, который обладал повышенной моющей способностью. Новый деэмульгатор, попадая вместе с нефтью в 30-км трубопровод от УПСВ до ЦПС, начал отмывать отложения, накопившиеся на внутренней поверхности трубопровода. Эти отложения явились причиной образования МЭС в аппаратах ЦПС и вызвали нарушение процесса подготовки нефти. Было принято решение продолжать подачу нового деэмульгатора, одновременно выполняя рециркуляцию МЭС и некондиционной нефти. Через 96 ч смыв отложений со стенок трубопровода существенно снизился, устранив причину временного ухудшения подготовки нефти на ЦПС.

Основные выводы:

- правильно подобранный деэмульгатор способен исправить просчеты, допущенные при разработке и сооружении технологического оборудования, в частности позволяет увеличить загрузку сепараторов при сохранении нормативной подготовки нефти и воды;
- при переводе системы на деэмульгатор с выраженной моющей способностью возможен смыв отложений с внутренней поверхности аппаратов и трубопроводов и накоплению их в технологических аппаратах УПН на границе раздела нефть–вода, что приводит к образованию МЭС и временному ухудшению подготовки нефти;
- это кратковременный эффект, для устранения его последствий следует обеспечить дополнительный объем резервуарного хранения МЭС и некондиционной нефти и возможность их рециркуляции.

4.6. «ОБРАТНЫЕ» ДЕЭМУЛЬГАТОРЫ

Эксплуатация нефтяных месторождений в средней и поздней стадиях разработки сопровождается извлечением значительного объема попутно-добываемой воды. Эта вода, отделенная от нефти на УПН, загрязнена углеводородами (нефтью). Нефть диспергирована в воде, т.е. загрязненная вода фактически представляет собой эмульсию «нефть в воде». Такая эмульсия обычно выглядит так, как показано на рис. 4.15. Пленка нефти собирается сверху через 4–20 мин после отбора пробы.

На подавляющем большинстве нефтяных месторождений добываемую вместе с нефтью воду утилизируют методом закачки в подземные горизонты: в продуктивные пласты для интенсификации добычи нефти путем поддержания пластового давления либо (реже) в поглощающие горизонты для захоронения. Присутствие нефти в закачиваемой в пласт воде нежелательно как по технологическим, так и по экономическим причинам. Во-первых, нефть снижает приемистость пласта, оседая на породе и закупоривая поры, и для восстановления приемистости требуется проведение специальных операций.



Рис. 4.15. Эмульсия «нефть в воде». Концентрация нефтепродуктов не менее 230 мг/л

Во-вторых, уже добытую нефть вместо реализации вновь закачивают в продуктивный пласт.

Максимальная концентрация нефтепродуктов в воде для заводнения нефтяных пластов нормируется отраслевым стандартом [21] в диапазоне 5–50 мг/л, в зависимости от проницаемости и относительной трещиноватости пласта. Для большинства нефтяных месторождений Западной Сибири максимальная концентрация нефтепродуктов в воде составляет 40 мг/л, для Тединского месторождения (Тимано-Печорская нефтянегазоносная провинция) – 5 мг/л, для Пильтун-Астохского месторождения в Охотском море (проект «Сахалин-2») – 10 мг/л.

Образование, стабильность и разрушение эмульсий «нефть в воде». Составы и свойства обратных деэмульгаторов

Современная теория образования эмульсий «нефть в воде» предполагает, что отрицательно заряженные частицы нефти притягивают слой положительно заряженных ионов, который называют слоем Штерна. Поверх него формируются третий, диффузный, слой положительно и отрицательно заряженных ионов с общим отрицательным зарядом (рис. 4.16). Наружный диффузный слой создает взаимное отталкивание между частицами нефти, что делает дисперсную систему стабильной.

Стабильность и способность к разрушению эмульсий «нефть в воде» подчиняется закону Стокса (формула (4.1)), т.е. зависит от размера и плотности частиц дисперсной фазы (нефти). Другими факторами стабильности являются:

– заряд частиц и дзета-потенциал. В соответствии со строением частиц дисперсной фазы, стабильность эмульсии «нефть в воде» определяется величиной заряда диффузного слоя. Электрокинетический потенциал, который возникает между частицами дисперсной системы в результате их взаимного перемещения,

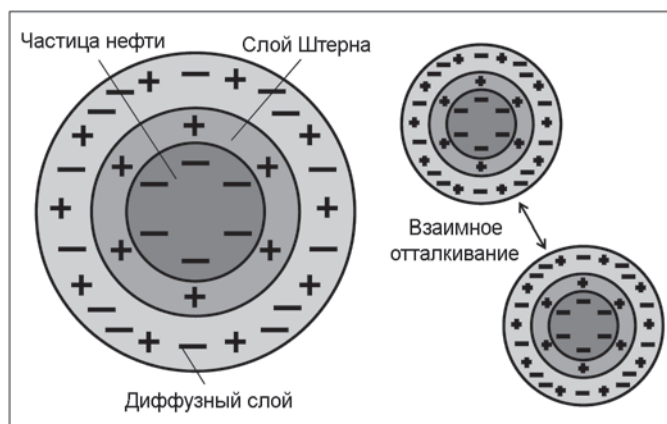


Рис. 4.16. Строение и поведение частиц дисперсной фазы эмульсии «нефть в воде»

называют дзета-потенциалом. Дзета-потенциал (измеряется в мВ) характеризует взаимное влияние друг на друга дисперсной среды и диспергированной частицы. При дзета-потенциале $-81 \dots -100$ мВ эмульсия «нефть в воде» является стабильной, при $-16 \dots -40$ мВ – минимально стабильной, а при $-5 \dots +5$ мВ происходит интенсивная агломерация частиц и разделение эмульсии на нефть и воду [22];

- радиус частиц нефти. Размер частиц нефти в эмульсии «нефть в воде» варьируется в среднем от 0,001 до 1,0 мм [22]. Эмульсии, содержащие частицы меньших размеров, более стабильны и требуют большего времени для разделения на нефть и воду;

- pH и ионная сила раствора (воды). Изменение pH и ионной силы раствора (воды) влияют на дзета-потенциал. Увеличение ионной силы раствора обычно дестабилизирует эмульсию «нефть в воде»;

- температура – наиболее значимый фактор стабильности эмульсии. Изменение температуры приводит к изменению заряда частиц нефти и pH системы. Повышение температуры дестабилизирует эмульсию «нефть в воде».

Существует много методов удаления нефтепродуктов из вод нефтяных месторождений [23]:

- механические (отстаивание, гидроциклонирование, фильтрование с использованием разнообразных по принципу действия и конструкции фильтров);

- физико-химические (в том числе реагентные: коагуляция, флокуляция, осаждение примесей, флотация, адсорбция, ионный обмен, обратный осмос и др.);

- биологическая очистка;

- экстракция;

- озонирование.

Российские нефтедобывающие предприятия неохотно используют для очистки попутно добываемой воды от нефтепродуктов фильтры, обратный осмос, гидроциклоны, реагентные методы, предпочитая динамический отстой воды в резервуарах. В результате закачиваемые в пласт воды не всегда соответствуют требованиям отраслевого стандарта.

Система подготовки воды на нефтяных месторождениях является технологическим продолжением системы подготовки нефти, поэтому водные резервуары размещают на территории УПН и ЦПС. Динамические резервуары для подготовки воды по конструкции и принципу работы практически не отличаются от резервуаров для подготовки нефти, поэтому здесь не обсуждаются.

Гидроциклоны начали применять в нефтяной промышленности сравнительно недавно, чем, в частности, объясняется их редкое использование. В гидроциклонах для разделения водной и нефтяной фаз используют центробежную силу. Существует два типа гидроциклонов – статические и вращающиеся. В статических гидроциклонах эмульсию «нефть в воде» подают в верхнюю, цилиндрическую, часть аппарата через один или два тангенциально направленных ввода, что обеспечивает спиралевидное движение жидкости вниз, в коническую часть.

В силу разницы плотностей более плотная водная фаза отбрасывается к стенкам гидроциклона и отводится через нижнюю часть. Менее плотная нефть попадает в центральную часть, откуда отводится через верхнюю часть аппарата. Сила тяжести не влияет на процесс гидроциклонирования, поэтому аппараты можно размещать как вертикально, так и горизонтально. На рис. 4.17 показана двухступенчатая система статических гидроциклонов (по два аппарата на каждой ступени), размещенная на одном из нефтяных месторождений Азербайджана (2005 г.).

Вращающийся гидроциклон представляет собой вращающийся цилиндр. Здесь, в отличие от статического гидроциклона, эмульсию «нефть в воде» подают через верхнюю часть в осевом направлении. Нефть и воду отводят через отдельные линии в нижней части аппарата.

Максимальный эффект удаления нефти из воды достигается при комбинированном использовании механического и реагентного методов, т.е. при введении в эмульсию, перед подачей ее в технологические аппараты или устройства, реагентов для подготовки попутно-добываемой воды.

Для этого класса реагентов нефтепромышленной химии пока нет единого термина. В специальной литературе встречаются самые разные обозначения: фло-тационные реагенты, коагулянты, флокулянты, обратные деэмульгаторы; в англоязычной литературе: water clarifiers, reverse demulsifiers, deoilers. Мы будем



Рис. 4.17. Двухступенчатая система статических гидроциклонов (Азербайджан, 2005 г.)

использовать термин «обратный» деэмульгатор, чтобы подчеркнуть назначение реагента – разрушение эмульсий «нефть в воде».

Согласно современным представлениям, процесс разрушения эмульсии «нефть в воде», в том числе и с помощью обратных деэмульгаторов, протекает в два этапа – коагуляция и флокуляция.

Коагуляция – это преодоление взаимного отталкивания частиц дисперсной фазы, которое достигается двумя путями:

- частичной или полной нейтрализации их отрицательного заряда;
- уплотнением диффузного слоя вокруг частиц дисперсной фазы.

В результате расстояние между каплями нефти уменьшается, что облегчает их флокуляцию.

Флокуляция в данном случае – это процесс образования скоплений коагулированных частиц в большие флокулы, в результате чего последние флотируют, т.е. всплывают на поверхность водной фазы.

Обратные деэмульгаторы влияют на процессы коагуляции и флокуляции усиливая их.

По своей природе большинство современных обратных деэмульгаторов относятся к поверхностно-активным полиэлектролитам, т.е. их молекулы (или макромолекулы) содержат ионогенные группы, способные к ионизации в воде. Рассмотрим основные типы обратных деэмульгаторов, используемых в настоящее время.

Неорганические соли. Ряд солей металлов – $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, Na_2CO_3 – используют при подготовке воды. Не являясь полиэлектролитами, эти вещества диссоциируют с образованием положительно заряженного иона металла, который нейтрализует отрицательный заряд диффузного слоя. Реагенты этого типа проявляют способность к бриджингу⁴².

До 1960-х гг. для подготовки воды использовали в основном соли поливалентных металлов. Полимерные компоненты применяли лишь в качестве добавок к неорганическим реагентам для интенсификации образования флокул. Однако полимерные полиэлектролиты оказались более экономичными (их эффективные дозировки в 10–100 раз ниже, чем дозировки неорганических солей) и стабильными в работе; поэтому они частично вытеснили неорганические обратные деэмульгаторы.

Неионные и анионные полимеры – это полиэлектролиты с длинной молекулярной цепочкой, содержащей группы с малым зарядом (неионные) или значительное количество отрицательно заряженных групп (анионные). Неионные полимеры представлены в основном соединениями на основе полиакриамида, а анионные – поликарбоксилатами и полимерами, содержащими сульфокислоты. Такие вещества непригодны для нейтрализации зарядов частиц нефти, они используются в качестве флокулянтов, т.е. веществ, способствующих бриджингу больших, частично коагулированных, флокул нефти.

⁴² От англ. bridging – «образование мостов, система связей».

Катионные полимеры – в настоящее время самая большая группа обратных деэмульгаторов. Эти полиэлектролиты имеют длинную молекулярную цепочку с положительно заряженными группами и способны частично или полностью нейтрализовать поверхностный заряд и разрушить диффузный слой вокруг частицы нефти. Кроме того, катионные полимеры обладают выраженной способностью к бриджингу. Бриджинг является важным свойством полиэлектролитов (в первую очередь, катионных) и представляет собой способность полимерных макромолекул адсорбироваться различными своими частями на отдельных частицах дисперсной фазы (см. рис. 4.18). В результате связанные полимерными «мостиками» частицы нефти образуют большие флоккулы, легко флотирующие (всплывающие) из объема на поверхность воды. К полиэлектролитам катионного типа относятся полиалкиламины, полиамины, полиаминоакрилаты.

Полиэлектролиты выпускают в виде водорастворимых полимеров, эмульсионных полимеров и порошковых полимеров.

Водорастворимые полимеры представляют собой растворы низкомолекулярных полимеров в воде.

В эмульсионных полимерах используют полимеры с молекулярным весом 10^6 и более, проявляющие высокую деэмульгирующую способность при дозировке от 3–5 мг/л. Водные растворы таких полимеров имеют высокую вязкость, что делает их нетехнологичными для использования на нефтяных месторождениях. Эту

проблему устраняют растворением полимера в органическом растворителе, где молекулы полимера улавливаются каплями растворителя. В таком виде эмульсионные полимеры имеют приемлемую вязкость для перекачки и дозирования дозирующими насосами.

Порошковые полимеры обладают сыпучей консистенцией.

Подчеркнем, что при разработке обратного деэмульгатора катионные и анионные (неионные) полимеры не комбинируют между собой в одной рецептуре, поскольку каждое из этих веществ имеет свой механизм воздействия на эмульсию «нефть в воде» и синергизма здесь не наблюдается. По той же причине не комбинируют эмульсионные и водорастворимые полимеры: они имеют разную растворимость в воде и вязкость водных растворов.



Рис. 4.18. Схема бриджинга частиц дисперсной фазы макромолекулой катионного полимера

Выбор обратного деэмульгатора в лаборатории

Эмульсия «нефть в воде», образуемая на одном месторождении, отличается от эмульсии, образующейся на другом месторождении, размерами и количеством нефтяных частиц и величиной их электрического заряда. Поэтому для эффективного разрушения эмульсий «нефть в воде» необходим индивидуальный выбор обратного деэмульгатора. Для решения этой задачи разработаны и применяются несколько лабораторных методов. Часть из них (например, Jar Stirrer Test и Air Flotation Bench) требуют специального оборудования, не всегда доступного в производственных химико-аналитических лабораториях, поэтому мы не будем их рассматривать. Остановимся на методе выбора обратного деэмульгатора, который можно реализовать в любой лаборатории.

Для выполнения работ требуется несколько мерных колб (или градуированных бутылок с коническим дном и крышкой (см. рис. 4.1, 4.12)), высокоскоростной миксер, шприцы-дозаторы и делительные воронки.

Отбор проб эмульсии «нефть в воде», как и при лабораторных испытаниях деэмульгаторов, является критичной частью исследования, на него распространяется золотое правило – использование свежих проб в каждой серии испытаний.

До начала испытаний следует выбрать начальную дозировку обратного деэмульгатора, т.е. такую дозировку, при которой достигается достаточно быстрое и полное разделение эмульсии на нефть и воду.

Испытания можно провести с базовым обратным деэмульгатором или (если на объекте испытаний не применяется обратный деэмульгатор) выбрать один катионный и один анионный реагент из числа подлежащих испытаниям. Из практики известно, что обратные деэмульгаторы работают лучше при относительно низких дозировках и имеют выраженную склонность к передозировке, поэтому рекомендуемые дозировки – 5, 10, 20, 50, 100, 150 и 200 мг/л. Водорастворимые полимеры для лабораторных испытаний используют в концентрированном виде или в виде 1–10 %-ных водных растворов, эмульсионные полимеры – в виде 1–2 %-ных растворов, порошковые – в виде 0,05–0,1 %-ных растворов. Для приготовления растворов нерастворимых в воде реагентов можно использовать бутилцеллозольв. Не рекомендуется хранить и использовать растворы обратных деэмульгаторов более двух суток.

Мерные колбы или градуированные бутылки наполняют эмульсией «нефть в воде». Если эмульсия нестабильна или время между отбором пробы и испытаниями значительно, рекомендуется интенсивно перемешать ее миксером перед наполнением бутылок. В каждую бутылку добавляют выбранное количество обратного деэмульгатора, оставляя одну бутылку без реагента (для сравнения), и перемешивают пробы с обратным деэмульгатором встряхиванием (50–100 раз). Более интенсивное встряхивание будет имитировать работу гидроциклона, а менее интенсивное – отстой в резервуаре. Бутылки помещают в водяной термостат,

настроенный на температуру системы. Испытания продолжаются 60 мин, если не задано другое время.

Сразу после встряхивания и далее через равные промежутки времени визуально фиксируют процесс разрушения эмульсии «нефть в воде». Для этого бутылки извлекают из термостата и размещают на ровной поверхности так, чтобы качество воды было удобно наблюдать на просвет (белый фон позади бутылок и хорошее освещение). Эффективные обратные деэмульгаторы при правильно подобранной дозировке обеспечивают более прозрачную воду, чем в необработанном образце. Для систем с непродолжительным временем сепарации следует также обращать внимание на скорость сепарации. Перед окончанием сепарации бутылки встряхивают еще раз и через одну минуту наблюдают качество воды. Вода должна восстанавливать прозрачность с максимальной скоростью.

После того как сделан выбор между катионным и анионным полиэлектролитом и определена начальная дозировка, выбирают обратный деэмульгатор из имеющихся в наличии реагентов, их сравнивают между собой и с необработанной эмульсией «нефть в воде», как описано в двух предыдущих абзацах. Испытывают все отобранные для испытаний реагенты, отбраковывая те, которые дают менее прозрачную воду, или те, после которых прозрачность воды медленно восстанавливается после второго встряхивания. Для оставшихся реагентов повторяют испытания, последовательно уменьшая дозировку.

Обратный деэмульгатор, показавший наилучшие результаты, испытывают повторно в тех же условиях, но вместо мерных колб или градуированных бутылок используют цилиндрические делительные воронки. По истечении времени сепарации нижнюю часть образца (50–70 % объема) осторожно, не допуская смешивания воды с отделенной нефтью, отбирают и анализируют на остаточную концентрацию нефтепродуктов любым доступным методом. По разнице концентраций нефтепродуктов в обработанной и необработанной эмульсии «нефть в воде» судят об эффективности обратного деэмульгатора и целесообразности его промышленного применения.

Промышленное применение обратных деэмульгаторов

При использовании обратных деэмульгаторов следует учитывать особенности их растворения в воде.

Водорастворимые полимеры можно дозировать в концентрированном виде или в виде 1–10 %-ного водного раствора. Водорастворимые полимеры с содержанием солей металлов не рекомендуется разбавлять перед применением.

Эмульсионные полимеры становятся активными только при смешении с водой. Перед вводом их в систему готовят 1–2 %-ные растворы в холодной воде (использование горячей воды может привести к гелеобразованию). При исполь-

зовании концентрированных растворов возможно снижение эффективности реагента.

Порошковые полимеры рекомендуется дозировать в виде 0,05–0,1 %-ных водных растворов. Их тщательно смешивают с водой не менее одного часа при температуре воды от 10 до 40 °С.

Рабочие растворы обратных деэмульгаторов не следует использовать более двух-трех суток.

Обратные деэмульгаторы вводят, как правило, в линию сброса воды отстойников или сепараторов-подогревателей либо на вход водяного резервуара.

К наиболее типичным осложнениям, возникающим при подготовке воды на нефтяных месторождениях, в том числе при использовании обратных деэмульгаторов, относятся следующие.

1. Недостаточное время сепарации (в том числе по причине недостаточного рабочего объема аппарата) снижает качество подготовки воды в отстойниках и вертикальных резервуарах. Следует удостовериться, что фактический объем аппарата соответствует объему поступающей на обработку эмульсии «нефть в воде». Также необходимо убедиться, что отстойник (резервуар) не загрязнен механическими примесями, отложения которых на дне аппарата уменьшают полезный объем аппарата. В некоторых случаях может потребоваться остановка аппарата для очистки.

2. Очень малый размер частиц нефти. Обработка эмульсии «нефть в воде» с дисперсной фазой в виде частиц очень маленького диаметра полимерными реагентами зачастую неэффективна. Здесь предпочтительно применение неорганических солей металлов.

3. Недостаточное или чрезмерное перемешивание. Хорошее смешивание реагента с эмульсией «нефть в воде» необходимо для эффективной коагуляции частиц дисперсной фазы. Однако излишнее перемешивание может привести к частичному реэмульгированию и, следовательно, к снижению эффективности обработки. Поэтому интенсивность перемешивания следует выбирать индивидуально для каждой системы и контролировать ее.

4. Передозировка полимерного обратного деэмульгатора. При передозировке излишнее количество полимера занимает собой все доступные для бриджинга участки флоккул нефти. В результате этого флоккулы становятся плотными и вязкими, неспособными к бриджингу. Вторичная стабилизация обратной эмульсии возможна также при передозировке катионного полимера из-за инверсии заряда на поверхности частиц нефти. Передозировка не только снижает эффективность подготовки воды. Излишнее количество обратного деэмульгатора адсорбируется на поверхностях технологического оборудования, закупоривает фильтры и загрязняет трубопроводы. Следует постоянно контролировать фактический расход реагента и при необходимости сокращать его.

5. Высокое газосодержание снижает эффективность работы гидроциклонов.

6. Высокая концентрация механических примесей в поступающей жидкости приводит к эрозионному износу внутренних поверхностей гидроциклона и закупориванию отводящих линий.

7. Нестабильность входящего потока жидкости снижает эффективность разделения эмульсии «нефть в воде» в гидроциклоне.

Для устранения трех последних осложнений, возможно, понадобится ревизия технологической схемы подготовки воды с целью предварительной подготовки эмульсии «нефть в воде», поступающей в гидроциклоны.

4.7. ПЕНОГАСИТЕЛИ

Пенообразование в нефтегазовых системах может иметь место практически на любом участке технологической цепочки, поскольку факторы возникновения пены неспецифичны. К ним относятся:

- падение давления в системе, транспортирующей смесь углеводородов с разными точками кипения;
- падение давления в системе, транспортирующей жидкость, содержащую растворенный газ (газ выделяется из жидкости с образованием пузырьков);
- присутствие в системе взвешенных частиц (механических примесей), которые становятся центрами зарождения пузырьков газа.

Пенообразование отрицательно влияет на процесс подготовки нефти, очистки и осушки газа, поскольку приводит к уменьшению полезного объема технологических аппаратов, попаданию жидкой фазы в газовые линии и на факелы, образованию газовых пробок и кавитации в насосах, усиленному коксованию в трубных печах и сепараторах-подогревателях, сбоям в работе измерительного оборудования. Этим объясняется размещение раздела о пенообразовании в главе, посвященной подготовке нефти и воды.

Жидкие пены, образующиеся в нефтегазовых системах, как и эмульсии, являются типичными лиофобными дисперсными системами с той разницей, что в пенах дисперсной фазой являются газы. Свободная от газа нефть или водонефтяная смесь не имеет тенденции к пенообразованию.

Пены формируются конденсацией или дисперсией. При конденсации молекулы газа уже находятся в объеме жидкости и выделяются из нее в виде маленьких пузырьков, которые в дальнейшем укрупняются. При дисперсии газ попадает в жидкость извне. В обоих случаях пузырьки газа не достигают поверхности жидкости из-за воздействия ПАВ, адсорбирующихся на межфазной границе. ПАВ понижают поверхностное натяжение, обеспечивая возможность растяжения жидкостных пленок, являющихся стенками пенных ячеек, при меньшем усилии. Кроме того, ПАВ придают большую эластичность жидкостным пленкам, что способствует повышению устойчивости жидкостных пленок к внешнему воздействию

(это явление известно как эффект Марагони). В результате пузырьки газа стабилизируются в объеме, что и приводит к вспениванию.

Стороны жидкостных пленок называют ламелями. Ламели образуют каналовую структуру (рис. 4.19). На участках, где три и более ячеек соприкасаются краями, ламели изогнуты сильнее и давление жидкости здесь ниже, чем на более прямых участках. Градиент давлений приводит к так называемому отекаанию жидкости в направлении более изогнутых каналов и способствует утонению пленки в прямых каналах. Жидкость в пленке отекает и в результате гидростатического давления, что также приводит к утонению пленки. Поэтому столб пены имеет более тонкие жидкостные пленки в верхней части и более толстые в нижней.

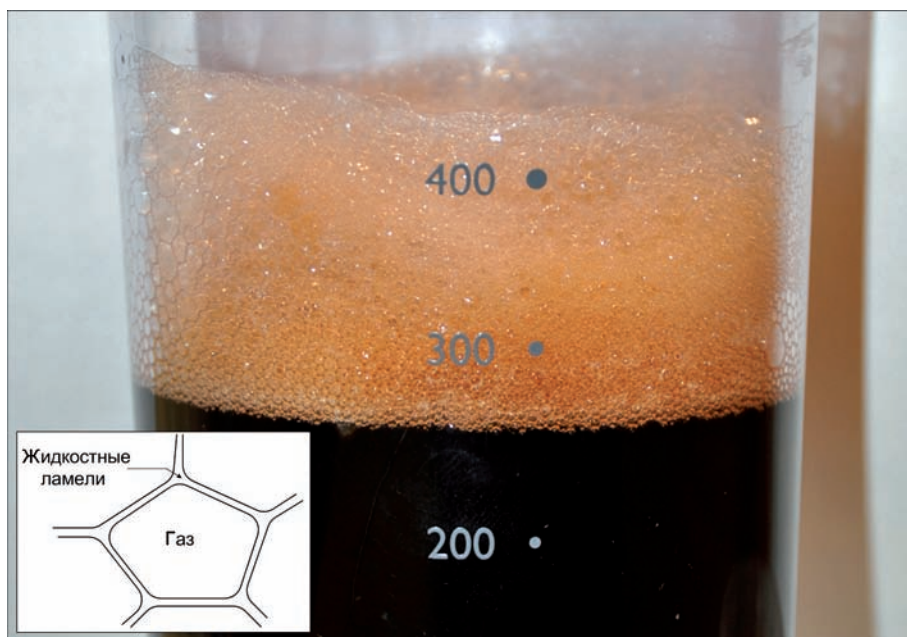


Рис. 4.19. Нефтяная пена

Пены термодинамически неустойчивы, их стабильность зависит от трех основных факторов:

- интенсивность отекаания жидкой фазы – синерезис – под действием силы тяжести и разницы в силе поверхностного натяжения в пленке;
- интенсивность диффузии газа из маленьких ячеек в более крупные с последующим разрушением крупных ячеек;
- вязкость жидкостных пленок: пленки, состоящие из высоковязких жидкостей, отекают медленнее, чем пленки из низковязких жидкостей.

Наиболее распространенным способом устранения пенообразования в нефтепромысловых системах является применение специальных реагентов – пеногасителей.

Современные пеногасители являются веществами либо на силиконовой, либо на органической основе.

Силиконовые пеногасители изготавливают на основе полидиметилсилоксана. Их широко применяют в нефтегазовой промышленности, поскольку зачастую они являются единственным действенным средством подавления пенообразования в неводных средах.

Органические пеногасители изготавливают из полигликолей, полигликольных эфиров, эфиров жирных кислот, жирных спиртов и полимеров. Их используют только в водных средах.

Пеногаситель должен снижать действие ПАВ, стабилизирующего пену, и усиливать факторы, способствующие ее дестабилизации. Большинство пеногасителей вытесняют ПАВ с поверхности жидкостных пленок, занимают их место и далее действуют разными способами: формируют участки с очень низким поверхностным натяжением, что приводит к истончению и разрыву пленки, усиливают отекание жидкости, уменьшая срок жизни жидкостной пленки, и уменьшают поверхностную эластичность жидкости, являющуюся необходимым условием существования пены.

Эффективный пеногаситель должен обладать следующими свойствами:

- быстро диспергировать в пене;
- иметь ограниченную растворимость в жидкой фазе пены системы (хорошая растворимость пеногасителя приведет к стабилизации пены);
- быть стабильным и совместимым с другими реагентами нефтепромысловой химии, применяемыми в системе.

В абсолютном большинстве случаев эффективным является постоянное дозирование пеногасителя в концентрации около 10 мг/л. Пеногасители обеспечивают максимальный эффект тогда, когда их подают на прием технологического аппарата, где имеет место пенообразование. Достаточное перемешивание реагента с жидкостью обеспечивает быстрый контакт с жидкостной пленкой и повышает эффективность его работы. Пенообразование в системах с вязкой нефтью лучше подавляется при дозировании растворов пеногасителей, в то время как менее вязкую нефть можно обрабатывать концентрированными пеногасителями.

Выбор пеногасителя в лаборатории

Методики лабораторного выбора пеногасителя разнятся между собой [22, 24], однако общий подход один и тот же.

Образец анализируемой жидкости (проба нефти или воды, дающих пену) объемом 100–200 мл помещают в мерный цилиндр объемом 1000 мл. В тех случаях, когда образец реальной жидкости недоступен, допустимо использовать очищенный керосин (как замену нефти) или синтетическую воду (как замену подтоварной воде).

Образец жидкости нагревают до температуры, при которой в системе образуется пена, и барботируют воздухом, азотом или углекислотой от 1 до 10 мин с расходом газа не менее 4 л/мин для создания пенной шапки высотой примерно 500 мл. Если пену невозможно получить барботажем (такие ситуации имеют место в углеводородных системах), используют сухой лед или специальные картриджи с углекислым газом; если пеногаситель предполагается вводить в систему до начала пенообразования, то барботирование начинают после введения пеногасителя.

Измеряют и фиксируют высоту пены, после чего вводят заранее определенное количество пеногасителя (рекомендуется начать с дозировки не выше 10 мг/л) непосредственно в пену и продолжают барботаж с тем же расходом газа. С интервалом в 1 мин фиксируют высоту пены. Альтернативно останавливают барботаж и фиксируют время, за которое пена полностью исчезнет. Эффективность пеногасителя вычисляют по формуле:

$$\text{ЭПНГ} = \frac{t_{\text{по}} - t_{\text{п}}}{t_{\text{по}}}, \quad (4.7)$$

где $t_{\text{по}}$ – время разрушения пены в отсутствие пеногасителя, с; $t_{\text{п}}$ – время разрушения пены после обработки пеногасителем, с.

Промышленное применение пеногасителей

Для подавления пенообразования в нефте- и газосепараторах используют исключительно пеногасители на силиконовой основе. Максимальная эффективность достигается при введении реагента непосредственно на вход «проблемного» аппарата в концентрации около 5 мг/л. Разбавление пеногасителей перед использованием обеспечивает их лучшее распределение в объеме обрабатываемой жидкости и тем самым повышает их эффективность.

Список литературы к главе 4

1. ГОСТ Р 51858–2002. Нефть. Общие технические условия.
2. Левченко Д.Н., Бергштейн Н.В., Николаева Н.М. и др. Технология обессоливания нефтей на нефтеперерабатывающих предприятиях. – М.: Химия, 1985.
3. Логинов В.И. Обезвоживание и обессоливание нефтей. – М.: Химия, 1979.
4. Lawrence N. Kremer. Crude Oil Quality // CCN Advanced Symposium, 2003, Galveston, USA. 2003.
5. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1975.
6. Позднышев Г.Н., Емков А.А. Современные достижения в области подготовки нефти (Реагенты-деэмульгаторы для подготовки нефти). – М.: 1979.
7. Живаев А.А., Низамов Р.Э. Исследование состава и свойств промежуточных эмульсионных слоев из резервуаров подготовки нефти (I этап) // Мир Новых Технологий. 2007. № 2.

8. Удовенко В.Г. О подготовке ловушечной нефти // Нефтепромысловое дело. 1975. № 6. С. 30–33.
9. Петров А.А., Сабо Л.В. Обезвоживание, обессоливание тяжелых нефтей и ловушечных эмульсий на установках с роторнодисковыми контакторами // Тр. Гипровостокнефти. Вып. X. – М.: Недра, 1967. – С. 127–138.
10. Тронов В.П. Разрушение эмульсии при добыче нефти. – М., 1974.
11. Тронов В.П. Промысловая подготовка нефти. – Казань: Изд-во «Фэн», 2000. – 416 с.
12. Лутюшкин Г.С. Сбор и подготовка нефти, газа и воды. – М.: Недра, 1983.
13. Ахияров Р.Ж., Гоголев Д.А., Лаптев А.Б., Бугай Д.Е. Повышение эффективности деэмульсации водонефтяных сред путем их магнитогидродинамической обработки // Нефтегазовое дело. 2006.
14. Косяк Д.В., Савин К.И., Луцев Д.С., Маркин А.Н., Низамов Р.Э. Опыт применения деэмульгатора для подготовки нефти на морской платформе проекта «Сахалин-2» // Территория Нефтегаз. 2010. № 8. С. 48–51.
15. Клейтон В. Эмульсии их теория и технические применения. Пер. с англ. – М.: Изд-во Иностран. лит., 1950. – 682 с.
16. Ибрагимов Г.З., Хисамутдинов Н.И. Справочное пособие по применению химических реагентов в добыче нефти. – М.: Недра, 1985.
17. Ситдикова С.Р. Применение химических реагентов для совершенствования процессов подготовки нефти: автореф. дис. ... канд. техн. наук. / Уфа, Уфимский государственный нефтяной технический университет, 2003.
18. Шварц А., Перри Дж., Берж Д. Поверхностно-активные вещества и моющие средства. Пер. с англ. – М., 1960.
19. Дементьева Е.В. Разработка экспресс-метода контроля обезвоживания сырой нефти с использованием ИК-сенсора: автореф. дис. ... канд. техн. наук. / Уральский государственный технический университет. – Екатеринбург, 2007.
20. Demulsification Manual, Petrolite Corporation.
21. ОСТ 39–225–88. Вода для заводнения нефтяных пластов. Требования к качеству.
22. Worsley J. Defoamers and Antifoamers. Selection and Application in Oilfield and Refining Operations. – Petrolite, 1996.
23. Карелин Я.А., Попова И.А., Евсеева Л.А. и др. Очистка сточных вод нефтеперерабатывающих заводов. – М.: Стройиздат, 1982.
24. Champion Technologies, Inc., Evaluation of defoamer performance test (aqueous systems only).

ГЛАВА 5

ДРУГИЕ ПРОБЛЕМЫ, РЕШАЕМЫЕ С ПОМОЩЬЮ ХИМИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ

5.1. ПРОТИВОТУРБУЛЕНТНЫЕ ПРИСАДКИ

Противотурбулентные присадки (ПТП) – это вещества, которые при добавлении их в небольших количествах к воде или углеводородам (сырая подготовленная нефть, дизельное топливо и др.), транспортируемым по трубопроводам, снижают потери энергии в турбулентных потоках [1, 2]. Применение ПТП позволяет снизить перепад давлений на участке трубопровода при неизменном расходе жидкости или при постоянном перепаде давлений увеличить расход. В обоих случаях увеличивается производительность действующего трубопровода. В зависимости от конкретных условий и концентрации ПТП производительность трубопровода может быть увеличена на 10–100 %. ПТП успешно применяют в системах трубопроводного транспорта в нефтяной промышленности в России и за рубежом с 1970-х гг. [1–6].

В качестве ПТП для углеводородных жидкостей используют высокомолекулярные полимеры (молекулярный вес $(0,3–10) \cdot 10^6$):

- полиалкилакрилаты и метакрилаты;
- полисилоксаны;
- поливинилалкиловые эфиры;
- полиизобутилен;
- полистирол;
- полиолефины (молекулярный вес $(5–10) \cdot 10^6$ [6]) и др.⁴³.

Товарные формы ПТП представляют собой 5–30 %-ные растворы (суспензии) высокомолекулярных полимеров в углеводородных растворителях (керосин, минеральные или растительные масла и др.) и работают при концентрациях 10–120 г/м³ [4, 5, 8–21].

Механизм действия и оценка эффективности ПТП

Общепринятой теории механизма действия ПТП не существует. Разные авторы предлагают различные объяснения того, каким образом ПТП способствуют

⁴³ Как мы видим, в качестве ПТП используют те же полимеры, что применяют в качестве ингибиторов парафиноотложений (см. гл. 1, разд. 1.7). Однако молекулярный вес ПТП на два-три порядка больше, чем ингибиторов парафиноотложений. Поэтому ПТП не являются ингибиторами парафиноотложений и наоборот.

снижению рассеяния энергии в турбулентных потоках: химическое взаимодействие ПТП с перекачиваемой жидкостью, физическое взаимодействие ПТП с перекачиваемой жидкостью [5, 8–13], изменение термодинамических свойств среды [14]. Рассматривают влияние ПТП как по всему объему жидкости [15], так и в отдельных слоях жидкости [13, 16, 19], а также непосредственно на границе жидкости и стенки трубопровода.

Наиболее распространенной является гипотеза о том, что ПТП снижают рассеяние энергии в турбулентных потоках путем непосредственного механического взаимодействия с турбулентными возмущениями [5, 8–13]. В этой теории принимают, что в турбулентном потоке можно различать три зоны (слоя). В первом слое, соприкасающемся со стенкой трубопровода, режим течения ламинарный, вектор скорости совпадает с направлением потока, а модуль скорости возрастает линейно по мере удаления от стенки. Третий слой – это центральная часть потока (ядро), где режим течения развитый турбулентный. Большая часть жидкости движется именно в ядре турбулентного потока. В ядре средняя скорость потока слабо (логарифмически) зависит от удаленности от стенки трубопровода, а течение вихревое. Между этими двумя слоями расположена так называемая буферная зона – второй слой, где и происходит формирование завихрений. Жидкость из второго слоя выбрасывается в ядро потока, вызывая его турбулизацию и рассеяние энергии в различных направлениях. Молекулы ПТП, находящиеся в буферной зоне, поглощают часть энергии выбросов и препятствуют дальнейшему развитию турбулентных возмущений.

Эффективность ПТП обычно оценивают по снижению перепада давлений при постоянном расходе [17, 18, 20] или по увеличению расхода при постоянном перепаде давлений, а при одновременном изменении перепада давлений и расхода используют показатель, названный гидравлической эффективностью ПТП. Гидравлическую эффективность ПТП φ рассчитывают по формуле:

$$\varphi = \left(1 - \frac{\Delta P_{\text{ПТП}} + \rho g \Delta h}{\Delta P_0 + \rho g \Delta h} \cdot \frac{Q_{\text{ТЖ}_0}^2}{Q_{\text{ТЖ}_\text{ПТП}}^2} \right) \cdot 100 \% = \frac{\Gamma_{\text{П}_0} - \Gamma_{\text{ПТП}}}{\Gamma_{\text{П}_0}} \cdot 100 \%, \quad (5.1)$$

где ΔP – разность значений давления в начале и конце трубопровода, Па; $\rho g \Delta h$ – статическое давление, Па, обусловленное разницей высотных отметок над уровнем моря начала и конца трубопровода (Δh – разница высотных отметок, м; g – ускорение свободного падения, м/с²); $Q_{\text{ТЖ}}$ – расход, м³/с; индексы 0 и ПТП соответствуют значениям без ПТП и с ПТП соответственно. Решая уравнение (5.1) относительно $Q_{\text{ТЖ}}$ (считая перепады давлений постоянными), можно прогнозировать потенциальное увеличение расхода, т.е. какого значения расхода можно было бы достичь с применением ПТП, если бы давление в голове трубопровода поддерживали на начальном уровне. Однако такая оценка является приблизительной, так как эффективность ПТП зависит от структуры и скорости потока, что выражается в зависимости φ от числа Рейнольдса, причем эта зависимость имеет сложный характер, что показано, в частности, в исследованиях [14, 18].

Технологические особенности подачи ПТП в трубопроводы

Физико-химические свойства ПТП, являющихся высокомолекулярными полимерами, делают их существенно отличными от большинства других реагентов нефтепромысловой химии с точки зрения технологии подачи в трубопроводы.

1. Высокая вязкость, как правило, выше 100 МПа·с при 20 °С и до 1500 МПа·с при температуре –10 °С.

2. Чувствительность к различного рода гидравлическим препятствиям: при прохождении через насосы перекачивающих станций, через частично закрытую запорную арматуру при изменении диаметра трубопровода молекулы ПТП могут изменять свои свойства.

3. Относительно высокая температура застывания (не ниже –15 °С), которая не позволяет складировать ПТП на открытых площадках в холодное время года. При замерзании продукт приобретает кашеобразную консистенцию, и для возвращения ему текучести необходимы нагрев и перемешивание.

4. При температуре выше 40 °С многие полимеры, входящие в состав ПТП, существенно изменяют свои свойства и в ряде случаев становятся непригодными к дальнейшему использованию.

5. Расслоение (при транспортировке и хранении) на полимерную составляющую и растворитель, что особенно сильно проявляется у ПТП на спиртовой основе даже при небольшом сроке хранения.

6. При контакте с транспортируемыми по трубопроводу углеводородами полимерная составляющая ПТП разворачивается в линейную макромолекулу. Это нормальное (и желаемое) поведение реагента. Однако если контакт с углеводородами происходит вне трубопровода, например в плохо промытой расходной емкости ДУ, в тонких трубках дозирочного оборудования, манометров или расходомеров, это приводит к образованию клейкой желеобразной субстанции и остановке работы дозирочного оборудования.

В силу этого при промышленном применении ПТП необходимо использовать специальные ДУ, минимальная комплектация которых включает следующее оборудование:

1. Два дозирочных насоса – основной и резервный. Хорошо зарекомендовали себя плунжерные насосы Prominent серии MAKRO TZKa. Они разработаны для перекачки сред с вязкостью до 1200 МПа·с, имеют производительность до 1141 л/ч, высоту всасывания 4 м водного столба и развивают давление до 32 МПа. Более дорогое решение – бесклапанные насосы Prominent серии ORLITA DR с вращающимся плунжером, способные перекачивать высоковязкие жидкости (до 10⁶ МПа·с) в диапазоне температур –40...+400 °С с производительностью до 4000 л/час и максимальным давлением до 63 МПа.

2. Массовый или объемный расходомер для контроля количества ПТП, подаваемого в трубопровод. Поскольку эффективные дозировки любой ПТП относительно невелики (3–30 мг/л), а ее стоимость довольно высокая, наличие рас-

ходомера является необходимым условием для экономически оправданного применения ПТП.

3. Подпорное устройство для обеспечения достаточного давления на приеме дозирочного насоса. Это может быть насос практически любого типа, например шестеренчатый в комбинации с напорной емкостью или воздушный компрессор.

4. Циркуляционный насос для периодического перемешивания реагента в расходной емкости ДУ, что важно в тех случаях, когда ПТП имеет тенденцию к расслоению при хранении. Иногда подпорное устройство и циркуляционный насос объединяют в один агрегат.

5. Соединительные линии, манометры, запорная и предохранительная арматуры. Их состав, конструкция и технические характеристики определяются как предпочтениями изготовителя, так и требованиями оператора, например на некоторых нефтяных месторождениях запрещено использование гибких шлангов для подключения ДУ к трубопроводам.

Указанное оборудование устанавливают, как правило, в мобильный блок, оснащенный распределителем электропитания, средствами обогрева, освещения и вентиляции, имеющий пространство для установки емкости с ПТП и пригодный для транспортировки автомобилем. Перечисленные выше требования сформулированы на основе обобщения многолетнего опыта, накопленного компаниями, производящими и применяющими ПТП. Попытки уменьшить эксплуатационные затраты при применении ПТП за счет использования непригодного для ее заправки оборудования приводят к возникновению проблем, описанных ниже в примере 2.

Пример 1. *Применение ПТП на напорном трубопроводе проекта «Сахалин-2»*

ПТП применяли на участке трубопровода длиной 608 км (внутренний диаметр 587 мм) [22]. Трубопровод транспортирует нефть, подготовленную до товарного качества (обводненность менее 0,5 % объемн.). Плотность нефти, перекачиваемой по трубопроводу, 829 кг/м³, кинематическая вязкость при 20 °C $0,0249 \cdot 10^{-4}$ м²/с, $Re \approx 230000$ (при расходе 950 м³/ч). До начала применения ПТП давление в голове трубопровода было 86 бар, средний расход 950 м³/ч, давление в конце трубопровода 16,5 бар. Давление в конце трубопровода по технологическим причинам необходимо поддерживать постоянным, поэтому оно не менялось и во время применения ПТП. Необходимость применения ПТП была продиктована тем, что максимальный проектный расход на этом участке трубопровода ограничен максимально допустимым давлением в голове трубопровода (86 бар) и составляет 22800 м³/сут (950 м³/ч). Однако в связи с опережающими темпами ввода новых скважин и увеличением добычи нефти возникла необходимость ежедневно прокачивать более 22800 м³. При расходе ~950 м³/ч значение давления в голове трубопровода достигло максимально допустимого рабочего

давления. Цель применения ПТП – увеличить производительность указанного участка трубопровода не менее чем на 10 %. В качестве ПТП использовали реагент, представляющий собой суспензию полиальфаолефина в растительном масле. ПТП в концентрации 30 г/м^3 подавали в поток нефти после перекачивающих насосов. Во время применения ПТП поддерживали приблизительно постоянный расход путем регулирования скорости вращения колес перекачивающих насосов. По мере распространения ПТП по длине трубопровода давление в голове трубопровода постоянно снижалось (см. рис. 5.1). На рис. 5.1 показан профиль давлений в четыре момента времени, начиная с момента начала закачки ПТП и заканчивая временем достижения максимального эффекта, когда нефть, содержащая ПТП, заполнила весь трубопровод (через 170 ч). Через 170 ч от начала закачки ПТП давление в голове трубопровода снизилось с 86 бар до 41 бар, а расход увеличился до $\sim 1030 \text{ м}^3/\text{ч}$.

На основании данных о давлении и расходе в трубопроводе рассчитали гидравлическую эффективность по формуле (5.1) (см. рис. 5.2; участки, аппроксимированные прямыми отрезками, соответствуют периодам неустойчивой работы в системе сбора и архивирования данных). Следует отметить, что практический интерес представляет только конечное значение гидравлической эффективности ПТП, которое составило 67 %. Потенциальное увеличение расхода составило 73 % от начального (см. рис. 5.2).

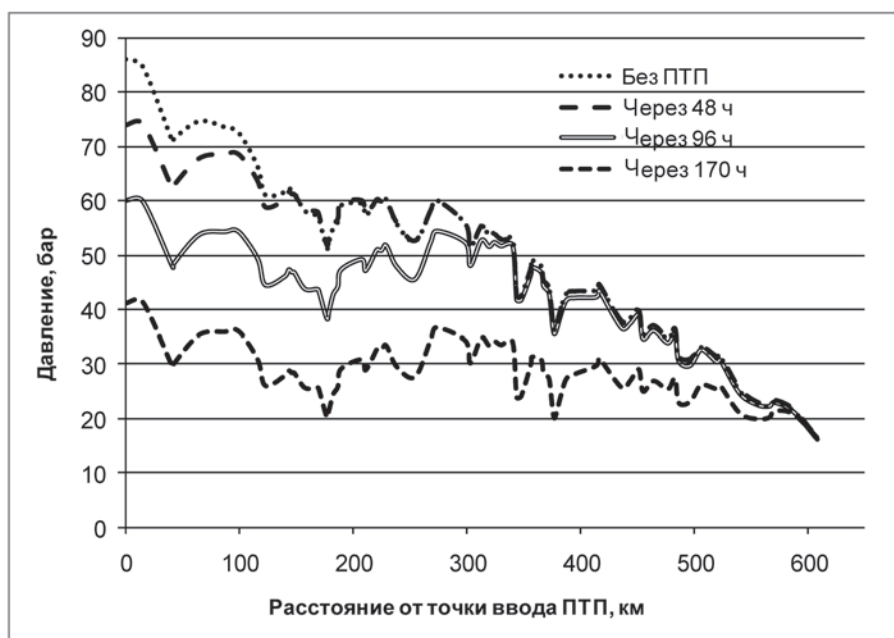


Рис. 5.1. Профиль давления по длине трубопровода

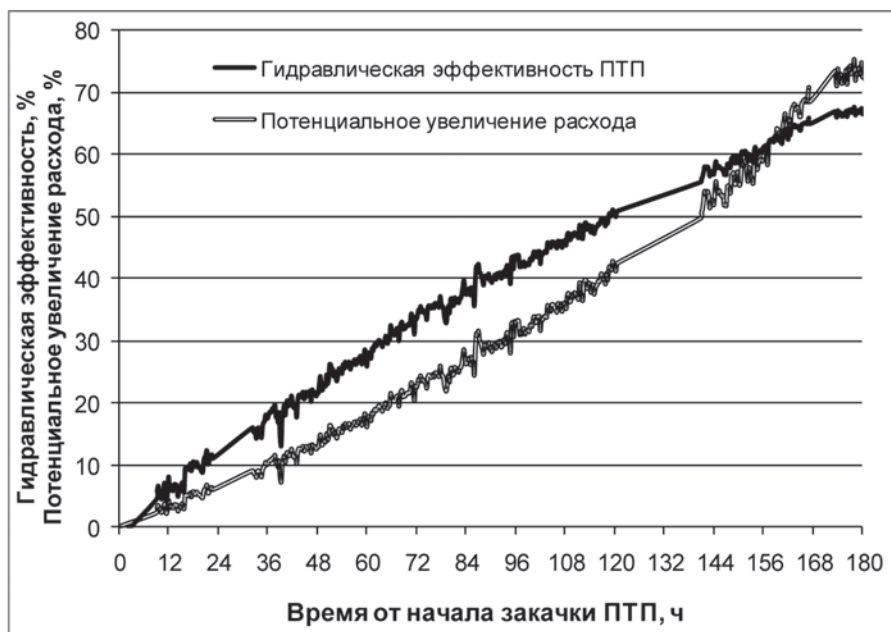


Рис. 5.2. Гидравлическая эффективность ПТП и потенциальное увеличение расхода

Распространение эффекта от действия ПТП по длине трубопровода можно представить в более наглядном виде – при трансформировании графиков профилей давлений в графики пьезометрических напоров⁴⁴ (см. рис. 5.3).

Пьезометрический напор H_{Π} рассчитывали по формуле:

$$H_{\Pi} = h + \frac{P}{\rho g}, \quad (5.2)$$

где h – геометрическая высота точки трубопровода над уровнем моря, м; P – давление, измеренное в данной точке трубопровода, Па; $P/\rho g$ – пьезометрическая высота, обусловленная давлением жидкости в данной точке трубопровода, м. Как видно из данных рис. 5.3, во время распространения эффекта действия ПТП по длине трубопровода профиль пьезометрических напоров состоит из двух отрезков, которые могут быть аппроксимированы прямыми, а точка перегиба показывает расстояние, на которое распространилось действие ПТП.

В координатах время–расстояние построены графики движения нефти (из расчета средней по сечению трубопровода скорости) и распространения эффекта от действия ПТП (получен по точкам перегиба кривых пьезометрических напоров для разных моментов времени) (рис. 5.4).

⁴⁴ Так как трубопровод имеет постоянный диаметр, то средняя скорость потока во всех сечениях трубопровода в данный момент времени одинакова. Следовательно, использование гидродинамического напора, учитывающего скоростную составляющую, является нецелесообразным.

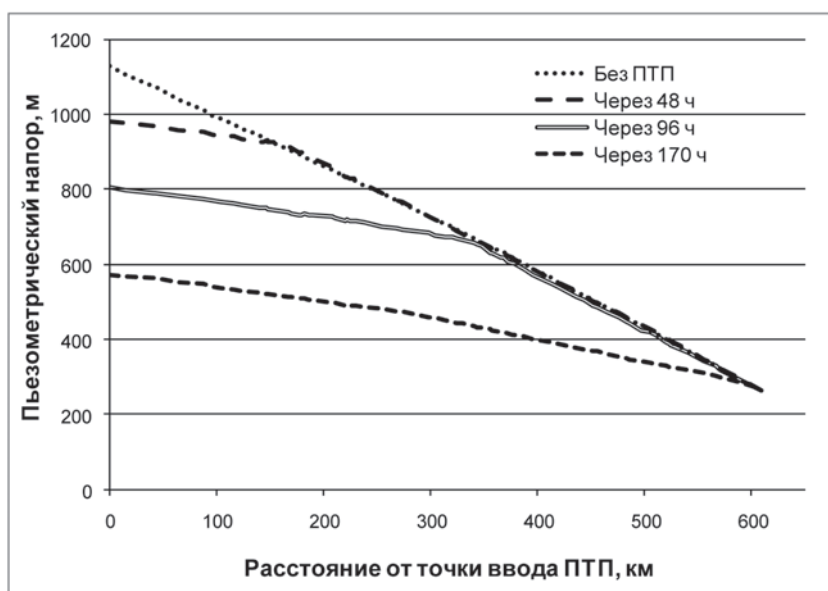


Рис. 5.3. Пьезометрический напор по длине трубопровода

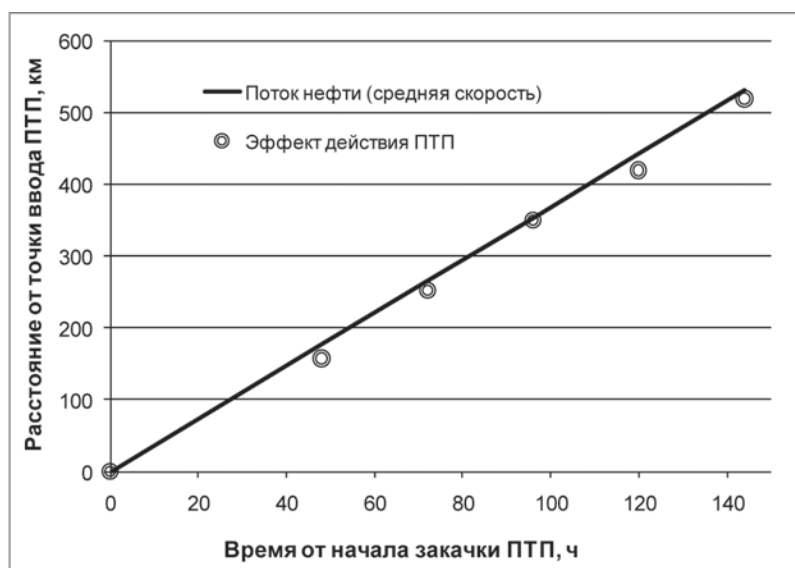


Рис. 5.4. Распространение эффекта действия ПТП по длине трубопровода во времени

Анализ данных, приведенных на рис. 5.3, 5.4, позволяет сделать следующие выводы:

– граница распространения эффекта действия ПТП до заполнения трубопровода ПТП по всей его длине является весьма строгой;

– скорость распространения эффекта действия ПТП совпадает со средней скоростью потока нефти.

Следовательно, при применении ПТП турбулентный характер режима течения сохраняется и молекулы присадки принимают участие в турбулентном перемешивании (что не исключает возможности частичного упорядочения потока и преимущественного действия ПТП в определенной его зоне).

Во время применения ПТП было установлено, что эффективность действия ПТП по длине трубопровода уменьшается и, как следствие, возрастает величина потерь пьезометрического напора от начала к концу трубопровода. На рис. 5.5 показаны значения потерь напора на трех равных по протяженности участках (по 200 км каждый) при перекачке нефти без ПТП и с 30 г/м³ ПТП (через 194 ч после начала закачки ПТП, что соответствует 24 ч работы трубопровода в стационарном режиме после его заполнения ПТП). Без ПТП потери пьезометрического напора одинаковы (в пределах 5 %-ной погрешности) на всех трех участках и составляют 277 м. С ПТП потери напора на третьем участке на 57,5 % превышают потери на первом участке, однако, как видно из данных рис. 5.5, даже на участке трубопровода «400–600 км от точки ввода ПТП» потери напора значительно ниже, чем в отсутствие ПТП.

Пример 2. Неудачные опытно-промышленные испытания ПТП в Западной Сибири

Трубопровод товарной нефти протяженностью 264 км и $\varnothing 530 \times 10$ мм, проложенный между двумя месторождениями на юге Тюменской области, транспор-

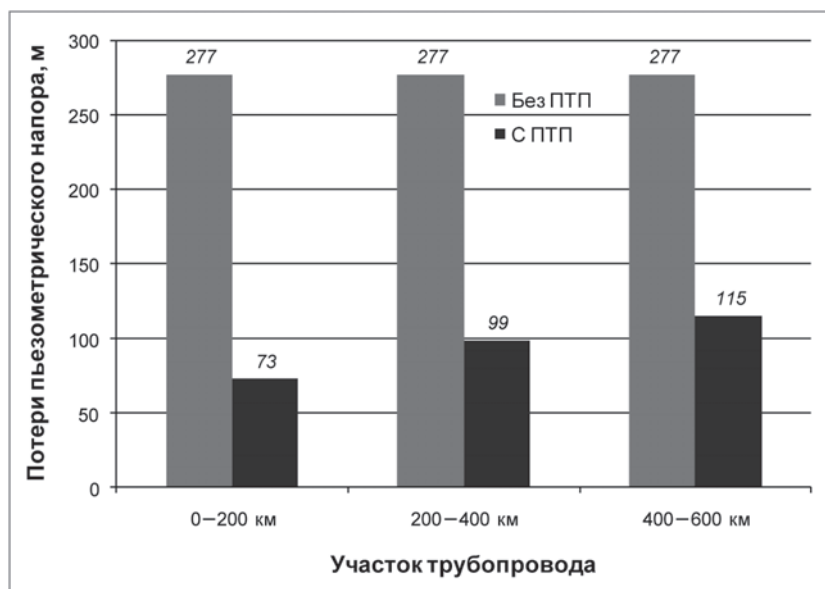


Рис. 5.5. Потери пьезометрического напора на участках трубопровода

тирует около 11000 м³/сут нефти с температурой 50 °С в начале трубопровода и не выше 10 °С в конце. Сильное охлаждение нефти приводит к росту ее вязкости (от 23 МПа·с в начале трубопровода до 90 МПа·с в конце), плотности (от 0,865 до 0,892 г/см³) и значительным суммарным потерям напора. Оператор планировал увеличить добычу нефти (и соответственно объем транспортируемой нефти) до 17000 м³/сут, и, пытаясь решить проблему увеличения пропускной способности трубопровода, провел опытно-промышленные испытания ПТП.

Стремясь сократить эксплуатационные расходы на опытно-промышленные испытания ПТП, оператор принял решение использовать для ввода присадки в трубопровод имевшуюся в наличии штатную ДУ, оснащенную двумя плунжерными насосами НД10/100 с производительностью 10 л/ч и давлением нагнетания 10 МПа. Поскольку ПТП требовалось подавать в объеме 22 л/ч, было решено задействовать 2 ДУ одновременно, причем в каждой из них планировалось использовать по два насоса (основной и резервный).

Опытно-промышленные испытания проводили в холодное время года, температура воздуха была не выше –18 °С. Низкая температура воздуха дополнительно осложнила работу, поскольку разогрев и перемешивание ПТП производили на складе, затем ПТП перевозили к ДУ и перекачивали в расходную емкость ДУ. Эти операции занимали около одного часа, за это время ПТП охлаждалась и ее вязкость значительно возрастала, затрудняя подачу ПТП в трубопровод. Дополнительным фактором, затруднявшим подачу ПТП в трубопровод, являлось отсутствие теплоизоляции на соединительной линии от ДУ до трубопровода, которая имела длину около 40 м, что приводило к дальнейшему охлаждению ПТП и повышению ее вязкости.

Уже первые часы после начала работы ДУ показали следующее.

- ПТП дополнительно охлаждалась в соединительной линии от ДУ до трубопровода; ее вязкость возрастала, что вело к повышению противодавления в соединительной линии. Дозировочные насосы при этом отключались;

- дозировочные насосы не справлялись даже с перекачкой ПТП, имеющей температуру 15 °С, из-за отсутствия достаточного давления всасывания (гидростатическое давление на приеме насосов не превышало 1,0–1,5 м водного столба). При паспортной производительности насосов 10 л/ч максимальный расход не превышал 5 л/ч;

- ПТП, проникнув под клапанные механизмы дозировочных насосов, при контакте с оставшимися там углеводородами образовала желеобразную субстанцию, препятствовавшую нормальной работе насосов; это явилось второй причиной снижения максимального расхода;

- манометрические узлы ДУ также оказались закупоренными ПТП, прореагировавшей с углеводородами, и не обеспечивали репрезентативных показаний, что сделало невозможным контроль работы дозировочных насосов;

- мерная трубка, установленная на расходной емкости ДУ, оказалась непригодной для использования с таким вязким веществом, как ПТП. Истечение реаген-

та из этой трубки не соответствовало изменению уровня в емкости (отставало от него), что делало невозможным измерить расхода реагента даже приблизительно.

Следует отметить, что в результате повторных опытно-промышленных испытаний этой ПТП, выполненных уже с использованием специализированного оборудования, было достигнуто увеличение объема откачки нефти при одновременном снижении давления в трубопроводе. Таким образом, эффективность самой ПТП не вызвала сомнений, а вот первоначально использованное оборудование для подачи ПТП в трубопровод оказалась непригодным для этой цели.

Таким образом, типовые ДУ, оснащенные штатными насосами, предназначенные для подачи в трубопроводы деэмульгаторов, ингибиторов коррозии, ингибиторов солеотложений, не позволяют обеспечить подачу в трубопроводы ПТП. Только специально подобранное для работы с ПТП оборудование – дозирующий и циркулирующий насосы, подпорное устройство и расходомер – делают эту задачу выполнимой.

5.2. ПОГЛОТИТЕЛИ КИСЛОРОДА

Известно, что в воде систем ППД большинства нефтяных месторождений обнаруживают кислород. Кислород попадает в системы ППД различными путями:

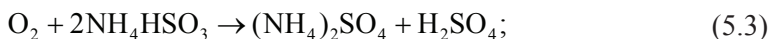
- с поверхностными или сточными водами, которые по необходимости закачивают в системы ППД;
- с подтоварной водой, имеющей в резервуарах контакт с атмосферой;
- через негерметичности фланцевых соединений в случае использования секоманской воды из водозаборных скважин;
- через негерметичности насосов высокого давления.

Растворенный в воде кислород вызывает кислородную коррозию нефтепромыслового оборудования, которая, как правило, является более интенсивной, чем углекислотная коррозия. Кроме того, растворенный кислород значительно снижает эффективность ингибиторов коррозии, применяемых на нефтяных месторождениях. Известно эмпирическое правило: для того чтобы эффективность ингибиторов коррозии не снижалась в присутствии растворенного кислорода, необходимо увеличивать их дозировку: на каждый полный или неполный 1 мг/л растворенного в воде кислорода необходимо дополнительно дозировать минимум 10 мг/л ингибитора. Следовательно, даже при содержании растворенного кислорода менее 1 мг/л расход ингибитора коррозии необходимо увеличить на 10 мг/л. Если $C_{ик}$ составляет 20 мг/л, то для устранения негативного влияния растворенного кислорода придется дозировать 30 мг/л ингибитора, т.е. в 1,5 раза больше. При этом многие ингибиторы коррозии ухудшают защитное действие в присутствии кислорода даже при таком увеличении дозировки. Для предотвращения кислородной коррозии нефтепромыслового оборудования и негативного влияния растворенного кислорода на защитный эффект ингибиторов коррозии концентрация

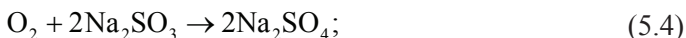
кислорода в водной фазе должна быть не более 0,02 мг/л. Чтобы обеспечить такую концентрацию кислорода в водной фазе, применяют поглотители кислорода (ПК), которые химически связывают растворенный кислород. ПК являются более дешевыми реагентами, чем ингибиторы коррозии.

В качестве ПК используют следующие вещества:

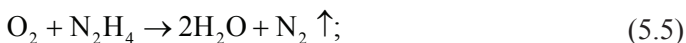
– бисульфит аммония (NH_4HSO_3):



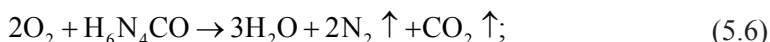
– сульфит натрия (Na_2SO_3):



– гидразин (N_2H_4):



– карбогидразин ($\text{H}_6\text{N}_4\text{CO}$):



– метилэтилкетоксим (синонимы: 2-бутанон оксим, МЕКО);

– диэтилгидроксиламин (ДЭГА);

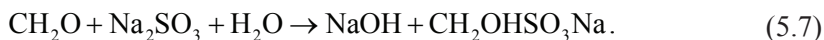
– гидрохинон.

В табл. 5.1 приведены стехиометрические дозировки ПК (чистые вещества).

Таблица 5.1. Стехиометрические дозировки поглотителей кислорода (чистые вещества)

Вещество	Количество частей на одну часть кислорода
Бисульфит аммония (NH_4HSO_3)	6,2
Сульфит натрия (Na_2SO_3)	7,9
Гидразин (N_2H_4)	1,0
Карбогидразин ($\text{H}_6\text{N}_4\text{CO}$)	1,4
Метилэтилкетоксим	5,4
Диэтилгидроксиламин	1,2
Гидрохинон	6,9

ПК нельзя применять совместно с другими реагентами, так как они вступают в химические реакции со многими веществами. Например, сульфит натрия (как и бисульфит аммония) реагирует с формальдегидом⁴⁵, входящим в состав многих бактерицидов:



Поэтому точки ввода ПК и других реагентов (бактерицидов, ингибиторов коррозии и солеотложений и др.) должны быть разнесены по потоку: сначала дозируют ПК, а потом на определенном расстоянии от точки ввода ПК другой реагент. Рас-

⁴⁵ Реакция (5.7) лежит в основе сульфитного метода определения формальдегида [23].

стояние между точками ввода определяется временем, необходимым для реакции ПК с растворенным кислородом (обычно 10–15 мин при комнатной температуре) и скоростью потока жидкости в трубопроводе.

В нефтегазодобывающей промышленности в качестве ПК чаще всего используют бисульфит аммония. Коммерческий продукт представляет собой 65 %-ный водный раствор бисульфита аммония. Так как химическая реакция бисульфита аммония с кислородом при комнатной температуре протекает довольно медленно, в коммерческий ПК добавляют катализатор – сульфат никеля. При транспортировке и хранении бисульфит аммония реагирует с кислородом воздуха, и его первоначальная концентрация в растворе (65 % масс.) снижается до 50–55 %. С учетом этого дозировка коммерческого продукта составляет 11–12 частей на одну часть кислорода.

Измерение концентрации растворенного кислорода

Концентрацию растворенного кислорода во многих отраслях промышленности измеряют с помощью анализаторов кислорода (кислородомеров), в которых датчиками являются электрохимические ячейки. Чаще всего в кислородомерах используют амперометрические датчики, работающие по принципу полярографической ячейки закрытого типа. Электроды ячейки погружены в раствор электролита, отделенный от анализируемой среды мембраной, проницаемой для кислорода, но не проницаемой для жидкости и паров воды. Кислород из анализируемой среды диффундирует через мембрану и вступает в электрохимическую реакцию на поверхности катода, поляризованного внешним напряжением. При этом в датчике вырабатывается сигнал постоянного тока, который пропорционален концентрации растворенного кислорода в анализируемой среде.

Несмотря на очевидные преимущества кислородомеров по сравнению с химическими методами анализа, большинство кислородомеров нельзя использовать для измерения концентрации растворенного кислорода в водной фазе продукции скважин нефтяных месторождений из-за присутствия в воде углеводородов. Согласно [24], вода для заводнения нефтяных пластов может содержать 5–50 мг/л нефти. Углеводороды адсорбируются на мембране электрохимической ячейки (в других датчиках – на электродах), что приводит к неправильным показаниям приборов, особенно при измерении малых концентраций кислорода (менее 0,1 мг/л). Поэтому наиболее надежными методами измерения концентрации растворенного кислорода в водной фазе продукции скважин нефтяных месторождений являются химические методы.

По ГОСТ 26449.3–85 [25] кислород определяют следующими методами.

1. Колориметрический метод с использованием сафранина Т. Кислород, содержащийся в исследуемом растворе, образует с сафранином Т, восстановленным амальгамированным цинком, окрашенное в красный цвет соединение. Концен-

трацию кислорода определяют визуально по интенсивности окраски, используя растворы сравнения. Метод применяют при концентрации кислорода от 0,005 до 0,03 мг/л.

2. Фотоколориметрический метод с метиленовым голубым (применяют при концентрации кислорода от 0 до 0,1 мг/л). Кислород, содержащийся в исследуемом растворе, образует с метиленовым голубым, восстановленным глюкозой, окрашенное в синий цвет соединение. Интенсивность окраски раствора измеряют на фотоэлектроколориметре.

3. Колориметрический метод с метиленовым голубым (применяют при концентрации кислорода от 0,01 до 0,1 мг/л и от 0,05 до 0,5 мг/л). Кислород, содержащийся в исследуемом растворе, образует с метиленовым голубым, восстановленным амальгамированным цинком, окрашенное в синий цвет соединение. Концентрацию кислорода определяют по интенсивности окраски, используя растворы сравнения.

4. Титриметрический метод (применяют при концентрации кислорода от 0,2 до 4,0 мг/л и от 1 до 10 мг/л). Кислород, содержащийся в исследуемом растворе, окисляет марганец (II) в щелочной среде до марганца (IV). В кислой среде марганец (IV) восстанавливается до марганца (II), окисляя йод в количестве, эквивалентном связанному кислороду. Выделившийся йод титруют раствором серноватистокислого натрия.

ГОСТ 26449.3–85 не указывает методы консервации проб. Пробы должны быть отобраны в герметичные сосуды (так, чтобы натекание воздуха не превышало $2,9 \cdot 10^{-6}$ м³·Па/с) и проанализированы сразу же после отбора. Для нефтедобывающих предприятий это условие в большинстве случаев невыполнимо, так как лаборатории расположены на значительном удалении от точек отбора проб. В связи с этим методы ГОСТ 26449.3–85 для определения растворенного кислорода не нашли широкого применения в нефтегазодобывающей промышленности, на практике применяют йодометрическое титрование, метод с индигокармином и метод с родазином.

Йодометрическое титрование [26] – метод Винклера [27] – применяют при концентрации кислорода более 1 мг/л, как и метод с индигокармином (динатриевая соль индиго-5,5'-дисульфокислоты) [28]. Для измерения концентраций кислорода от 0,005 до 0,1–0,5 мг/л применяют метод с родазином (rhodazine D), разработанный компанией «Кеметрикс» (Chemetrics) [29] и одобренный для использования ASTM [30].

Анализ на растворенный кислород проводят в полевых условиях, так как во время транспортировки пробы в лабораторию кислород из воздуха неизбежно попадет в пробу, как бы хорошо герметизирована она ни была. Но и при проведении анализа в полевых условиях правильный отбор проб имеет решающее значение для получения достоверных результатов.

Наилучшие результаты дает анализ «в потоке анализируемой среды» с использованием самозаполняющихся ампул компании «Кеметрикс» [30]. Тонкий

Таблица 5.2. Дозировки поглотителя кислорода при полевых испытаниях на объектах системы ППД

Объект	Концентрация растворенного кислорода перед буферной емкостью, мг/л	Дозировка поглотителя кислорода (бисульфит аммония), мг/л	Концентрация растворенного кислорода на выходе из буферной емкости, мг/л
Водозабор (речная вода)	9,0	100	0,04
Насосная станция низкого давления, после насосов низкого давления	8,7	100	0,04
Насосная станция высокого давления, перед насосами высокого давления	7,2	85	0,03
Насосная станция высокого давления, после насоса I высокого давления	2,0	25	0,02
Насосная станция высокого давления, после насоса II высокого давления	0,2	10	0,02

конец запаянной стеклянной ампулы, содержащей реагент, реагирующий с растворенным кислородом, погружают в поток анализируемой среды и обламывают (рис. 5.6). В ампуле создано пониженное, по сравнению с атмосферным, давление, и при обламывании кончика она заполняется анализируемой средой. Растворенный кислород реагирует с содержимым ампулы, образуя синий (с индигокармином) или красно-фиолетовый (с родазином) комплекс. Интенсивность окраски пропорциональна концентрации растворенного кислорода.

При проверке работоспособности поглотителей кислорода в лабораторных или полевых условиях необходимо предотвратить контакт анализируемой среды с атмосферой и обеспечить достаточное время для реакции поглотителя с кислородом. Для этого используют установку, схема которой приведена на рис. 5.6. Герметичная буферная емкость, из которой удалены даже мелкие пузырьки воздуха, обеспечивает необходимое время реакции (10–15 мин).

Характерные значения концентраций растворенного кислорода на различных объектах системы ППД и дозировки поглотителя кислорода (бисульфит аммония) при его полевых испытаниях приведены в табл. 5.2 (г. Радужный, 2007 г.).

5.3. ПОГЛОТИТЕЛИ СЕРОВОДОРОДА

Сероводород (H_2S) содержится в нефти и газе многих месторождений, являясь их естественным компонентом. Присутствие H_2S в продукции добывающих скважин и месторождений вызывает серьезные проблемы при добыче, транспорте, подготовке и переработке нефти и газа, так как он является ядовитым и



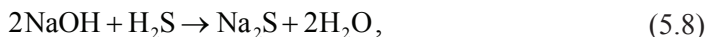
Рис. 5.6. Схема установки для испытания поглотителей кислорода

коррозионным газом, вступающим в химические реакции со многими веществами. К основным негативным последствиям, вызываемым сероводородом, относятся:

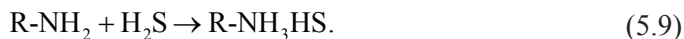
- отравление людей⁴⁶;
- негативное воздействие на окружающую среду – животных и растения;
- коррозия нефтепромышленного и нефтеперерабатывающего оборудования;
- нарушение процессов переработки нефти и газа;
- загрязнение сероводородом промежуточных и конечных продуктов переработки нефти и газа.

Согласно ГОСТ Р 51858–2002 «Нефть. Общие технические условия», концентрация сероводорода в нефти для поставки транспортным организациям, предприятиям Российской Федерации и для экспорта не должна превышать 20 и 100 частей на миллион (масс.) для нефтей первого и второго видов соответственно.

Для химического удаления сероводорода из нефти применяют окисление и нейтрализацию. В качестве окислителей используют в основном неорганические вещества – нитрит натрия, пероксиды, соли железа и цинка. В результате реакции образуется элементарная сера. При нейтрализации используют как неорганические вещества, например гидроксид натрия:



так и органические, например амины:



⁴⁶Смертельная для человека концентрация сероводорода в воздухе составляет 850 мг/м³ при вдыхании в течение 30 мин и 1135 мг/м³ при вдыхании в течение 5 мин. Меньшие концентрации могут вызвать потерю сознания, тошноту, головную боль и другие расстройства.

Органические нейтрализаторы часто называют поглотителями сероводорода. Поглотители сероводорода – это вещества, вступающие в химическую реакцию с сероводородом и образующие безвредные и термостабильные продукты реакции, которые не разлагаются с выделением сероводорода при дальнейшей переработке нефти и газа.

В нефтегазодобывающей промышленности наиболее распространенными являются поглотители сероводорода на основе триазинов. Триазины представляют собой шестичленные гетероциклические соединения, содержащие три атома азота в цикле (рис. 5.7).

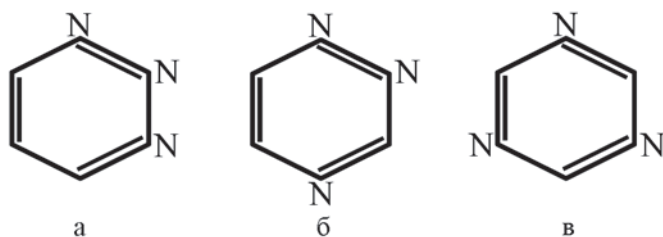


Рис. 5.7. а – вицинальные 1,2,3-триазины; б – несимметричные 1,2,4-триазины; в – симметричные 1,3,5-триазины

Поглотители сероводорода на основе триазинов водорастворимы, как и продукты их реакции с сероводородом.

Реакции поглотителей с сероводородом стехиометрические. Минимальное соотношение составляет в среднем пять частей (масс.) поглотителя на одну часть сероводорода. Скорость реакции сильно зависит от температуры и, в силу водорастворимости поглотителей, от перемешивания. Для обеспечения быстрой и полной реакции необходима температура не менее 50 °С и хорошее перемешивание. Если температура нефти ниже 50 °С и не обеспечено интенсивное перемешивание, то для достижения заданной концентрации сероводорода в нефти придется увеличивать дозировку поглотителя. В этом случае расход поглотителя может составить до 20–40 частей на одну часть H_2S . Поэтому для уменьшения затрат на удаление сероводорода из нефти целесообразно обеспечить необходимую температуру и интенсивное перемешивание реагента с нефтью⁴⁷.

Выбор поглотителя сероводорода в полевых условиях

В полевых условиях или в небольших лабораториях, находящихся на нефтяных промыслах, когда определение сероводорода в нефти методом ГЖХ недоступно, для контроля содержания H_2S в нефти используют экспресс-метод

⁴⁷ Перемешивание достигается тем, что подачу поглотителя сероводорода производят в центр потока нефти с помощью распылительной форсунки, а за точкой подачи устанавливают статический миксер. Альтернативный вариант: реагент подают на вход насосов перекачки нефти.

определения H_2S в газовой фазе. Анализ выполняют с использованием насоса-аспиратора Gastec G-100SV (рис. 5.8) и комплекта индикаторных трубок Gastec или Dräger необходимого диапазона измерений.



Рис. 5.8. Внешний вид насоса-аспиратора Gastec. А – резиновый держатель с индикаторной трубкой; Б – стопорная гайка держателя; В – приспособление для надламывания конца индикаторной трубки; Г – передняя часть; Д – цилиндр; Е – задняя часть; Ж – метки объема всасываемой пробы (Δ100, 50); З – рукоятка

Алгоритм анализа

1. Пробы нефти отобрать в стеклянные или пластиковые бутылки объемом 1,5 л. Перед отбором пробы тщательно дренируют пробоотборное устройство, чтобы не допустить попадания в пробу «старой» нефти, из которой сероводород уже улетучился. Во избежание потери H_2S наполнение бутылок производить по возможности быстро, не допускать переливания проб в другие емкости. Каждую бутылку наполнять наполовину (750 мл) до заранее отмеченного уровня. В случае вспенивания нефти, не позволяющего наполнить бутылку за один раз, дождаться осаждения пены и повторить набор жидкости до требуемого объема.

2. Поместить отобранные пробы в водяную баню на 20 мин. Температура водяной бани должна быть равна температуре нефти в точке ввода поглотителя сероводорода.

3. Для уменьшения потерь газовой фазы при анализе подготовить сменные крышки для бутылок (по одной на каждую бутылку). В сменной крышке прорезать отверстие диаметром, равным диаметру индикаторной трубки. На индикаторные трубки, посередине их длины, накрутить 5–6 витков фторопластовой уплотнительной ленты. Вставить трубки в отверстия в сменных крышках так, чтобы уплотнительная лента герметизировала место соединения трубки и крышки.

4. Через 20 мин извлечь одну из бутылок с пробой из водяной бани и встряхивать вручную в течение 1 мин с интенсивностью примерно 3 встряхивания в секунду.

5. Надломить оба конца индикаторной трубки, быстро снять с бутылки крышку и установить крышку с индикаторной трубкой. Присоединить насос-аспиратор к индикаторной трубке. Выполнить насосом необходимое число прокачек (согласно инструкции к индикаторным трубкам и насосу), выждать время, необходимое для набора газа в трубку. Это будет начальный замер.

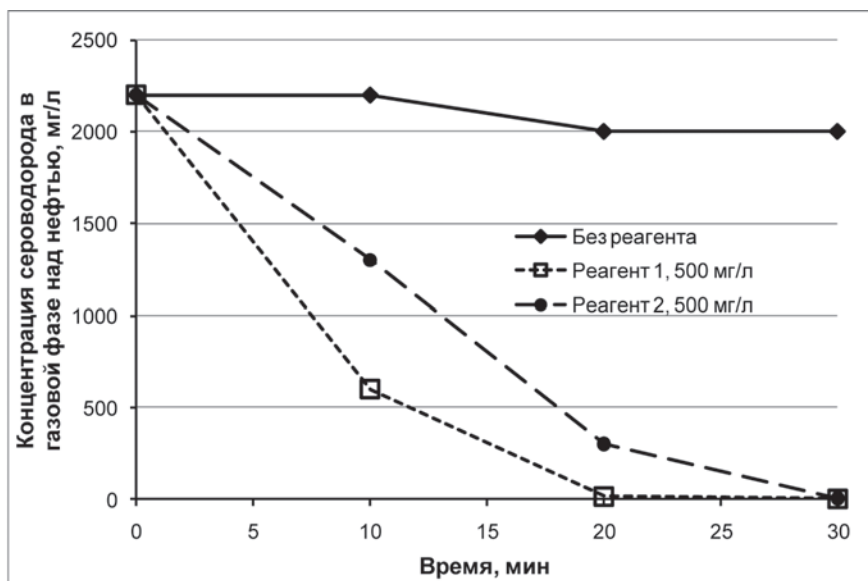


Рис. 5.9. Изменение концентрации сероводорода в газовой фазе над нефтью при добавлении поглотителей сероводорода

6. Извлечь индикаторную трубку из крышки и насоса и зарегистрировать полученное значение концентрации H_2S по границе окрашенного слоя. Считывание результата измерения: а) если граница окрашенного слоя ровная и перпендикулярна оси индикаторной трубки, то это и будет значение концентрации; б) если граница окрашенного слоя размыта или наклонена к оси индикаторной трубки, то в качестве значения концентрации выбирают середину размытого или наклонного участка.

7. После проведения начального замера ввести в бутылки с пробами поглотитель сероводорода в заранее выбранных концентрациях, закрыть бутылки крышками (без индикаторных трубок) и встряхивать вручную в течение 1 мин с интенсивностью примерно 3 встряхивания в секунду. Количество проб, с которыми одновременно проводят манипуляции, должно быть не больше четырех (одна из них – без добавления поглотителя – проба сравнения), для того чтобы уменьшить интервал времени между измерением содержания H_2S в первой пробе и в последней.

8. Пробы с добавленным поглотителем и пробу сравнения поместить в водяную баню. Температуру водяной бани и время выдержки проб выбирают в зависимости от того, в какой точке необходимо достигнуть определенной концентрации сероводорода в нефти.

9. Во время выдержки проб в водяной бане периодически производят замеры концентрации H_2S в газовой фазе каждой пробы (как описано выше) через заранее определенные равные промежутки времени, обычно 10–15 мин. Замеры концен-

трации H_2S в газовой фазе пробы прекращают после того, как два последних по времени значения концентрации H_2S в газовой фазе пробы будут одинаковыми в пределах погрешности измерений.

10. При выполнении измерений так, как указано выше, концентрация H_2S в газовой фазе над нефтью, как правило, в 50–150 раз превышает концентрацию H_2S в нефти. Поэтому пересчет полученных значений в концентрацию сероводорода в нефти производят по формуле:

$$C_{\text{H}_2\text{S в нефти}} \approx C_{\text{H}_2\text{S в газовой фазе}} / 100. \quad (5.10)$$

11. По результатам измерений строят графики зависимости концентрации H_2S в газовой фазе над нефтью или в нефти от времени. Пример показан на рис. 5.9.

12. Лучшим реагентом, рекомендуемым к опытно-промышленным испытаниям, является тот, который позволяет достичь наименьшей концентрации сероводорода в газовой (нефтяной) фазе при меньшей концентрации за меньшее время.

Список литературы к главе 5

1. Войтинская Ю.А. // Водоснабжение и санитарная техника. 1973. № 5.
2. Примеры расчетов по гидравлике / А.Д. Альтшуль, В.И. Калицун, Ф.Г. Майрановский, П.П. Пальгунов; под ред. А.Д. Альтшуля. – М.: Стройиздат, 1977. – 256 с.
3. Авнапов В.А., Семенов В.П., Куприянов И.П. и др. Влияние добавки полиизобутилена на пропускную способность трубопроводов // Нефтяное хозяйство. 1969. № 4. С. 53–54.
4. Полищук А.М., Райский Ю.Д., Телегин А.З. Влияние малых добавок полиизобутилена на турбулентное течение керосина в трубах // Нефтяное хозяйство. 1972. № 7. С. 60–61.
5. Seyer F.A., Metzner A.B. Turbulence Phenomena in Drag Reducing System // AIChE Journal. 1969. May. P. 426–434.
6. Белоусов Ю.П. Противотурбулентные присадки для углеводородных жидкостей / отв. ред. Г.Ф. Большаков; АН СССР, Сиб. отд-ние, Ин-т химии нефти. – Новосибирск: Наука, Сиб. отд-ние, 1986. – 143 с.
7. Ечевская Л.Г., Захаров В.А., Микенас Т.Б. и др. Синтез рентгеноаморфных полимеров различного состава и молекулярной массы с использованием высокоактивных нанесенных катализаторов циглеровского типа // Матер. III Всерос. науч. конф. «Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий». Томск, 2004. 354 с.
8. Prasetyo I. PT Exspan Nusantara. Drag Reducer Increases Pipeline Capacity to Accommodate the Successful of Field Development // SPE Paper 2003. 80505.
9. Lester C.B. Basics of Drag Reduction // Oil & Gas Journal. 1985. February. P. 51–56.
10. Lester C.B. How Active Passive Drag Effect DRA Injections // Oil & Gas Journal. 1985. March. P. 107–110.
11. Drag Reduction // Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. 1986. Vol. 5. Second Ed. John Wiley & Sons Inc. P. 129–151.
12. Denys R. Pipeline Technology // Proc. of the 2nd International Pipeline Conference (Ostend, Belgium), September 11–14, 1995. P. 143–149.
13. Жапбасбаев У.К., Евсеева А.В., Диярова Л.Д., Рамазанова Г.И. Расчет влияния противотурбулентной присадки на режимы перекачки нефтепровода Атырау-Самара // Тез. докл. «Вычислительные и информационные технологии в науке, технике и образовании» Усть-Каменогорск, Казах-

стан, 11–14 сентября 2003. – http://www.nsc.ru/ws/show_abstract.dhtml?ru+73+5352. – Электронная версия.

14. *Hamouda A.A., Evensen F.S.* Petroleum Technology, U. of Stavanger Possible Mechanism of Drag Reduction Phenomenon in Light of Associated Heat transfer Reduction // SPE Paper 2005. 93405.

15. *Bewersdorff H.W., Gyr A., Hoyer K., Tsinober A.* An investigation of possible mechanisms of heterogeneous drag reduction in pipe and Channel flows // Rheol Acta. 1993. Vol. 32. P. 140–149.

16. *Usui H.* Drag reduction caused by injection of a polymer solution into a pipe flow // Springer-Verlag, Berline. 1990. P. 257.

17. *Berge B.K., Solsvik O.* Increased Pipeline Throughput using Drag Reducer Additives (DRA): Field Experiences // SPE Paper. 1996. 36835.

18. *Lescarboureaand J.A., Wahl H.H.* The Effect of Viscosity on Drag Reducer Performance in Oil Pipelines // SPE Paper. 1971. 3691.

19. *Рахматуллин Ш.И., Гареев М.М., Ким Д.П.* О турбулентном течении слабokonцентрированных растворов полимеров в трубопроводах // Нефтегазовое дело. 2005.

20. *Hamouda A.A., Omotayo T., Moshood U.* Effect of Temperature Degradation of Polymer Drag Reduction and Heat Transfer in Non-Newtonian Fluid // SPE Paper. 2007. 106081.

21. *Koskinen J., Manninen M., Pattikangas T., Keskinen K.I., Kolihmainen E.* // CFD Modelling of Drag Reduction Effects in Pipe Flows. SPE Paper. 2003. 81506.

22. *Маркин А.Н., Луцев Д.С., Косяк Д.В., Савин К.И.* Увеличение производительности нефтепровода проекта «Сахалин-2» // Oil & Gas Journal Russia. 2011. № 1 (46). С. 84–86.

23. *Огородников С.К.* Формальдегид. – Л.: Химия, 1984. – 280 с.

24. ОСТ 39–225–88. Вода для заводнения нефтяных пластов. Требования к качеству.

25. ГОСТ 26449.3–85. Установки дистилляционные опреснительные стационарные. Методы химического анализа соленых вод и дистиллята на содержание газов.

26. Практикум по аналитической химии: учеб. пособие для фармац. ин-тов и фармац. фак. мед. ин-тов / В.Д. Пономарев, Л.И. Иванова, И.И. Самокиш и др. / под ред. В.Д. Пономарева, Л.И. Ивановой. – М.: Высш. шк., 1983. – 271 с.

27. ASTM D 888–09. Standard Test Method for Dissolved Oxygen in Water.

28. *Gilbert T.W., Behymer T.D., Castaneda H.B.* Determination of Dissolved Oxygen in Natural and Wastewaters // American Laboratory. 1982. March. P. 119–134.

29. *Spokes G.N.* Dissolved Oxygen in Water Measurement and Standardization // EPRI PWR Plant Chemists' Meeting, San Diego, CA, Nov. 17–20, 1992.

30. ASTM D 5543–09. Standard Test Method for Low-Level Dissolved Oxygen in Water.

**Значения констант A_D и B_D уравнения Дебая–Хюккеля
при температуре 0–100 °C**

[по: LANGE'S handbook of chemistry. Fourteenth Edition / Ed. John A. Dean.
New York: McGraw-Hill, Inc., 1992]

$$-\lg f_i = \frac{A_D Z_i^2 \sqrt{I}}{1 + B_D r_i \sqrt{I}}$$

Температура, °C	A_D	B_D	Температура, °C	A_D	B_D
0	0,4918	0,3248	55	0,5432	0,3358
5	0,4952	0,3256	60	0,5494	0,3371
10	0,4989	0,3264	65	0,5558	0,3384
15	0,5028	0,3273	70	0,5625	0,3397
20	0,5070	0,3282	75	0,5695	0,3411
25	0,5115	0,3291	80	0,5767	0,3426
30	0,5161	0,3301	85	0,5842	0,3440
35	0,5211	0,3312	90	0,5920	0,3456
40	0,5262	0,3323	95	0,6001	0,3471
45	0,5317	0,3334	100	0,6086	0,3488
50	0,5373	0,3346	—	—	—

Эффективные радиусы r_i гидратированных ионов

[по: LANGE'S handbook of chemistry. Fourteenth Edition /
Ed. John A. Dean. New York: McGraw-Hill, Inc., 1992]

Ион	Эффективный радиус r_i , Å
Cl ⁻	3
OH ⁻	3,5
CO ₃ ²⁻	4,5
HCO ₃ ⁻	4
SO ₄ ²⁻	4
H ⁺ , Fe ³⁺	9
Na ⁺	4
K ⁺	3
Ca ²⁺ , Fe ²⁺	6
Mg ²⁺	8
Ba ²⁺ , Sr ²⁺	5

Температурные зависимости некоторых констант химического равновесия

Обозначение	Название	Интервал температур, °C
G	Константа Генри при растворении CO ₂ в воде (размерность моль/(атм·л))*	0–60
K ₁	Константа диссоциации угольной кислоты по первой ступени*	0–50
K ₂	Константа диссоциации угольной кислоты по второй ступени*	0–50
ПР _{CaCO₃}	Произведение растворимости CaCO ₃ *	15–70
ПР _{FeCO₃}	Произведение растворимости FeCO ₃ *	15–60
ПР _{MgCO₃}	Произведение растворимости MgCO ₃ *	15–60
K _W	Ионное произведение воды [по: 1]	5–65
K _{NaHCO₃}	Константа устойчивости NaHCO ₃ *	15–60
ПР _{CaSO₄}	Произведение растворимости CaSO ₄ [по: 2]	10–80
ПР _{BaSO₄}	Произведение растворимости BaSO ₄ [по: 3, 4]**	10–80

* Получено авторами, ** аппроксимировано авторами.

Уравнения:

$$\lg G = \frac{959,32}{t + 273,2} - 4,6795;$$

$$\lg K_1 = -6,352 + 2,08 \left(1 - \frac{298,2}{t + 273,2} \right);$$

$$\lg K_2 = -10,330 + 2,70 \left(1 - \frac{298,2}{t + 273,2} \right);$$

$$\lg \text{ПР}_{\text{CaCO}_3} = -8,482 - 2,60 \left(1 - \frac{298,2}{t + 273,2} \right);$$

$$\lg \text{ПР}_{\text{FeCO}_3} = -10,495 - 2,88 \left(1 - \frac{298,2}{t + 273,2} \right);$$

$$\lg \text{ПР}_{\text{MgCO}_3} = -4,67 - 7,35 \left(1 - \frac{298,2}{t + 273,2} \right);$$

$$-\lg K_w = \frac{4471}{t + 273,2} + 0,01706(t + 273,2) - 6,0875;$$

$$\lg K_{\text{NaHCO}_3} = -0,25 + 8,91 \left(1 - \frac{298,2}{t + 273,2} \right);$$

$$\text{PP}_{\text{CaSO}_4} = (2,6689 - 2,3655I^2 + 16,3078I + 0,0015It - 0,00044t^2 + 0,029t) \cdot 10^{-4};$$

$$\text{PP}_{\text{BaSO}_4} = (a_1I^2 + a_2I + 0,2) \cdot 10^{-9};$$

$$a_1 = 3 \cdot 10^{-5} \cdot t^3 - 0,005 \cdot t^2 + 0,2104 \cdot t - 3,1434;$$

$$a_2 = 0,0048 \cdot t^2 - 0,0538 \cdot t + 6,9190.$$

Список литературы к приложению 2

1. Design and Operating Guidelines Manual for Cooling Water Treatment: Treatment of Recirculating Cooling Water. Section 4. Process Model Documentation and User's Manual. Electric Power Research Inst. USA: Palo Alto, Calif., 1982.
2. Антупин Ю.В., Валеев М.Д., Сыртланов А.Ш. Предотвращение осложнений при добыче обводненной нефти. – Уфа: Башк. кн. изд-во, 1987. – 168 с.
3. Skillman H.L., McDonald J.P., Stiff H.A. A Simple, Accurate, Fast Method for Calculating Calcium Sulfate Solubility in Oil Field Brine // Spring Meeting of the Southwestern District, API, Lubbock, Texas, USA. March, 1969.
4. Charles C. Patton Applied Water Technology. – First Ed. Second Printing. USA: Campbell Petroleum Series, 1991.

Методика определения склонности вод нефтяных месторождений к отложению CaSO_4 (по Скиллену–Мак–Дональду–Стиффу)

1. Определить химический состав данного раствора: концентрации ионов Cl^- , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} .
2. Рассчитать ионную силу раствора по формуле (2.10) (концентрации должны быть выражены в моль/л).
3. По таблице данного приложения (см. также прил. 2) найти произведение растворимости CaSO_4 при интересующей температуре $\text{PP}_{\text{CaSO}_4}$.
4. Определить избыточную концентрацию X гипсообразующих ионов:

$$X = \left| C_{\text{Ca}^{2+}} - C_{\text{SO}_4^{2-}} \right|,$$

где $C_{\text{Ca}^{2+}}$ и $C_{\text{SO}_4^{2-}}$ – концентрации ионов Ca^{2+} и SO_4^{2-} в растворе моль/л.

5. Рассчитать равновесную при данных условиях концентрацию сульфата кальция по формуле:

$$S (\text{мг-экв./л}) = 1000 \cdot \left(\sqrt{X^2 + 4 \text{PP}_{\text{CaSO}_4}} - X \right).$$

6. Фактическая концентрация сульфата кальция в растворе (C_{CaSO_4}) равна концентрации того иона (Ca^{2+} или SO_4^{2-}), который находится в растворе в меньшем количестве. C_{CaSO_4} должна быть выражена в мг-экв./л.

7. Если $S < C_{\text{CaSO}_4}$, то данный раствор пересыщен сульфатом кальция и возможно образование осадка CaSO_4 .

Произведение растворимости сульфата кальция

Ионная сила, моль/л	Произведение растворимости ($\text{PP}_{\text{CaSO}_4} \cdot 10^{-4}$) при температуре			
	10 °C	35 °C	50 °C	80 °C
0,00	1,02	1,27	1,25	0,89
0,10	3,04	3,29	3,31	2,32
0,20	4,99	5,23	5,28	4,67
0,30	6,87	7,11	7,17	6,44
0,40	8,68	8,91	8,96	8,13
0,50	10,41	10,64	10,68	9,75
0,60	12,07	12,30	12,30	11,30
0,70	13,65	13,88	13,85	12,76
0,80	15,16	15,39	15,32	14,18
0,90	16,60	16,33	16,71	15,52
1,00	17,96	18,20	18,02	16,79
1,25	21,05	21,29	20,96	19,70
1,50	23,69	23,93	23,46	22,22
1,75	25,90	26,12	26,52	24,39
2,00	27,67	27,88	27,18	26,22
2,25	29,03	29,22	28,47	27,73

Ионная сила, моль/л	Произведение растворимости ($\text{PP}_{\text{CaSO}_4} \cdot 10^{-4}$) при температуре			
	10 °C	35 °C	50 °C	80 °C
2,50	30,00	30,15	29,40	28,92
2,75	30,60	30,71	30,01	29,80
3,00	30,84	30,90	30,32	30,42
3,25	30,77	30,77	30,36	30,73
3,50	30,39	30,34	30,15	30,76
3,75	29,76	29,66	29,73	30,51
4,00	28,90	28,75	29,13	29,97
4,25	27,85	27,66	28,37	29,11
4,50	26,65	26,43	27,49	28,02
4,75	25,34	25,13	26,52	26,53
5,00	23,98	23,80	25,48	24,83
5,25	22,60	22,49	24,12	22,74
5,50	21,26	21,27	23,26	20,30
5,75	20,02	20,20	22,33	17,47
6,00	18,93	19,35	21,36	14,23

Пример расчета

1. Химический состав водной фазы скважины 1744 Самотлорского месторождения ($t = 50\text{ °C}$)

Вещество	Концентрация		
	мг/л	моль/л	мг-экв./л
Cl ⁻	16480	0,4648	464,800
Na ⁺	10805	0,4700	470,000
Ca ²⁺	2148	0,0536	107,200
Mg ²⁺	216	0,0089	17,800
HCO ₃ ⁻	320	0,0052	5,200
CO ₃ ²⁻	0,0	0,0000	0,000
SO ₄ ²⁻	2,6	$2,7 \cdot 10^{-5}$	0,054

2. Ионная сила раствора:

$$I = \frac{1}{2} [0,4648 + 0,4700 + 0,0052 + 4(0,0536 + 0,0089) + 10,8 \cdot 10^{-5}] = 0,595 \text{ (моль/л)}.$$

3. При ионной силе 0,6 моль/л и 50 °C по таблице данного приложения находим $\text{PP}_{\text{CaSO}_4} = 12,3 \cdot 10^{-4}$.

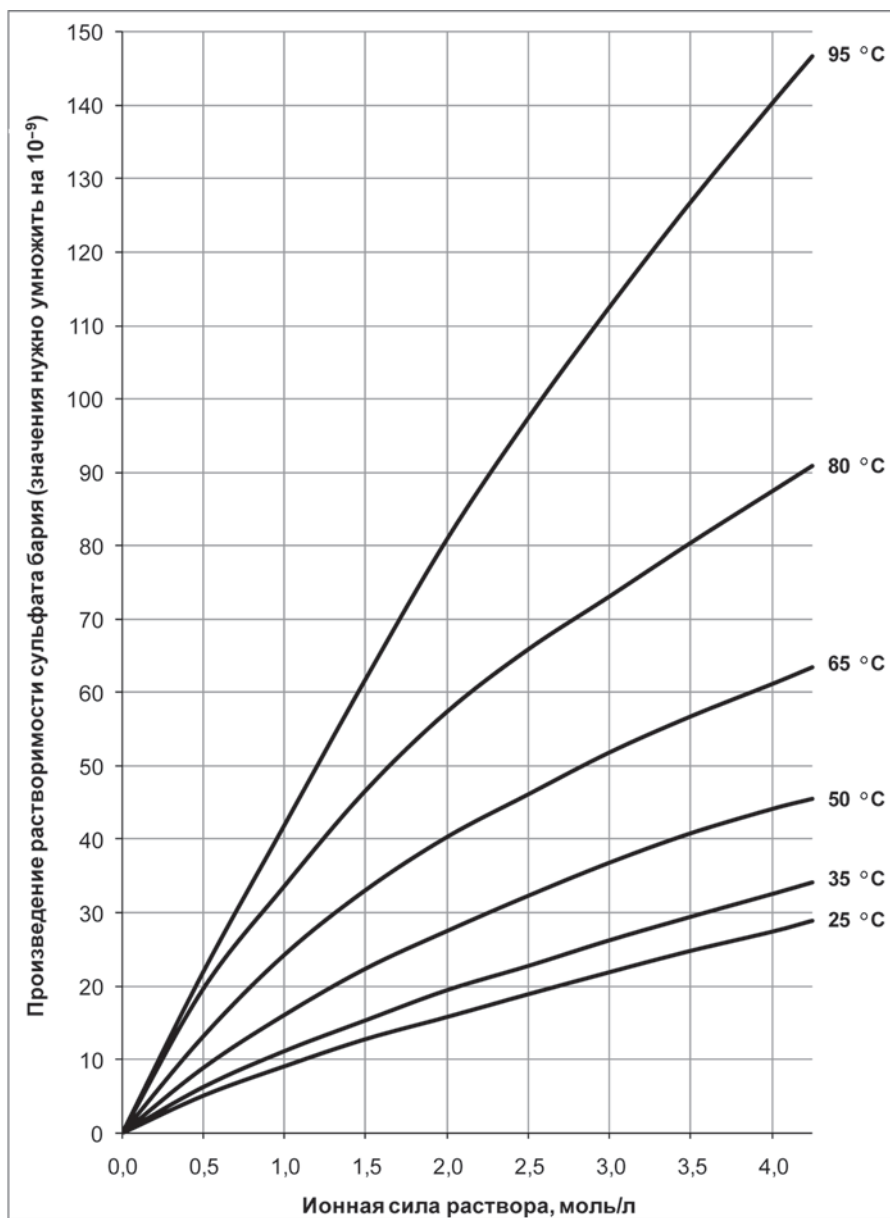
4. $X = 0,0536 - 2,7 \cdot 10^{-5} = 0,05357 \text{ (моль/л)}.$

5. $S = 1000 \cdot \left(\sqrt{(0,05357)^2 + 4 \cdot 12,3 \cdot 10^{-4}} - 0,05357 \right) = 34,7 \text{ (мг-экв./л)}.$

6. $C_{\text{CaSO}_4} = 0,054 \text{ мг-экв./л}.$

7. Так как $S > C_{\text{CaSO}_4}$, то CaSO_4 не будет выпадать в осадок.

Произведение растворимости сульфата бария
(см. также прил. 2)



Методика измерения концентрации фосфонатных ингибиторов солеотложений в водной фазе продукции скважин нефтяных месторождений. Фотометрический метод

1. Сущность метода

Метод основан на окислении фосфонатов перманганатом калия до ортофосфатов. Полученный после окисления ортофосфат переводят в фосфорномолибденовую кислоту обработкой избытком молибдата аммония в кислой среде. Фосфорномолибденовая кислота в присутствии аскорбиновой кислоты при pH 1,2–2,0 и температуре 20–22 °С восстанавливается до молибденовой сини (смесь окислов молибдена в коллоидном состоянии). Интенсивность окраски пропорциональна концентрации ортофосфата.

2. Аппаратура, материалы, реактивы

Весы аналитические (точность 0,001 г); спектрофотометр (длина волны 700 нм); колбы мерные 50 и 1000 мл; стаканы химические 100 мл; пипетки мерные 1, 2, 5, 10 мл; магнитная мешалка; электрическая плитка с закрытой спиралью.

Серная кислота 10 н раствор: 280 мл концентрированной H_2SO_4 (плотность 1,835 г/см³) растворить в дистиллированной воде и довести объем раствора до 1 л.

Молибдат аммония 2 %-ный раствор: 20 г молибдата аммония растворить в 500 мл дистиллированной воды и довести объем раствора до 1 л, раствор готовят 1 раз в неделю.

Аскорбиновая кислота 4 %-ный раствор: 4 г аскорбиновой кислоты растворить в 100 мл дистиллированной воды, раствор готовят ежедневно.

Калий сурьмяновиннокислый (КСВК) (калий-антимонил виннокислый 0,5 водный, калия-сурьмы (III) оксид D-тарtrat): 2,8 г КСВК растворить в 500 мл дистиллированной воды и довести объем раствора до 1 л.

Раствор перманганата калия: 0,2 г KMnO_4 растворить в 500 мл дистиллированной воды и довести объем раствора до 1 л.

Восстановительный раствор: к 2,5 г аскорбиновой кислоты добавить 25 мл дистиллированной воды и, растворив ее, прилить 25 мл раствора КСВК, тщательно перемешать, раствор готовят ежедневно.

3. Построение калибровочного графика

3.1. Приготовление рабочего раствора. 1 г товарной формы ингибитора взвесить с точностью 0,001 г и в мерной колбе растворить дистиллированной водой до 1 л.

3.2. Приготовление стандартного раствора. Пипеткой отмерить 10 мл рабочего раствора в мерную колбу на 1 л. Объем раствора довести до 1 л дистиллированной водой. Концентрация стандартного раствора 10 мг/л.

3.3. Пипеткой отмерить 0; 5; 10; 20; 30; 40; 50 мл стандартного раствора в мерные колбы на 50 мл и дистиллированной водой довести до 50 мл. Концентрации растворов 0; 1; 2; 4; 6; 8 и 10 мг/л ингибитора соответственно. Растворы перелить в стаканы (100 мл), добавить в каждый стакан по 3 мл 10 н H_2SO_4 и раствора KMnO_4 .

3.4.1. Растворы кипятить 30 мин. Если при кипячении раствор обесцвечивается, необходимо поддерживать цвет – желтый с коричневым оттенком, добавляя по каплям раствор KMnO_4 . Объем раствора во время кипячения поддерживать не менее 20 мл добавляя дистиллированную воду.

3.4.2. Охладить раствор до температуры 50–60 °С и при перемешивании на магнитной мешалке по каплям прибавлять 4 %-ный раствор аскорбиновой кислоты до тех пор, пока раствор не обесцветится.

3.4.3. Охладить раствор до 20–22 °С и дистиллированной водой довести объем раствора до 30 мл.

3.4.4. При перемешивании на магнитной мешалке прибавить 5 мл раствора молибдата аммония.

3.4.5. При перемешивании на магнитной мешалке **медленно** добавить 4 мл восстановительного раствора.

3.4.6. Перелить растворы в 50 мл мерные колбы и дистиллированной водой довести объем до метки. Тщательно перемешать и оставить растворы на 30 мин при комнатной температуре. Развивается синяя окраска. Раствор с нулевой концентрацией ингибитора солеотложений также может быть незначительно окрашен в синий цвет.

3.5. Измерить оптическую плотность растворов при 700 нм по отношению к раствору с нулевой концентрацией ингибитора солеотложений. Построить калибровочный график.

4. Анализ проб водной фазы продукции скважин

4.1. Для определения концентрации ингибитора солеотложений в водной фазе продукции скважин берут 50 мл пробы, которую обрабатывают по пунктам 3.3, 3.4. Одновременно готовят раствор сравнения: 50 мл дистиллированной воды обрабатывают по пунктам 3.3, 3.4.

4.2. Оптическую плотность пробы измеряют по отношению к раствору сравнения. Концентрацию ингибитора солеотложений находят по калибровочному графику.

4.3. За результат анализа принимают среднее арифметическое двух параллельных определений, абсолютное расхождение между которыми не должно превышать 30 % от среднего арифметического.

Важно!

Если после добавления молибдата аммония и восстановительного раствора появляется темно-синий оттенок или происходит образование осадков, это означает, что концентрация ингибитора солеотложений во взятой для анализа пробе выше приемлемой для данного метода. В таком случае пробу нужно разбавить дистиллированной водой (в 2 или более раз) и повторить определение. Не разбавлять раствор с молибденовой синью, это приведет к получению ошибочных результатов.

В процессе прибавления реагентов к растворам после кипячения необходимо тщательно перемешивать растворы при добавлении каждого и перед прибавлением следующего реагента. Необходимо особо тщательное перемешивание при **медленном** прибавлении восстановительного раствора.

Развитие окраски зависит от температуры и pH. При добавлении молибдата аммония и восстановительного раствора температура должна быть 20–22 °С.

Не изменять количество 10 н H_2SO_4 .

Для мытья посуды не использовать мыло и порошки: посуду мыть только дистиллированной водой и ацетоном. Если на стекле появляются голубые пятна, промыть 10 %-ным раствором щелочи.

Методика измерения концентрации ингибиторов коррозии в водной фазе продукции скважин нефтяных месторождений. Фотометрический метод

1. Сущность метода

Метод основан на образовании азотсодержащими соединениями (в том числе имидазолинового типа), входящими в состав ингибиторов коррозии, окрашенного комплекса с метиловым оранжевым в кислой среде. Окрашенный комплекс экстрагируют хлороформом. Оптическая плотность хлороформного экстракта пропорциональна концентрации ингибитора в воде.

Мешающие вещества – другие азотсодержащие органические вещества (амины, аминокамиды, аминокислоты), серо- и фосфорсодержащие катионные ПАВ, образующие комплексы с метиловым оранжевым в кислой среде.

Чувствительность метода 1–2 мг/л.

Сходимость метода (расхождение между двумя результатами определения, полученными одним оператором, на одной аппаратуре, при одинаковых условиях, на идентичном материале, при обычном и правильном выполнении метода испытаний) не превышает 20 % от измеренной концентрации.

2. Аппаратура, материалы, реактивы

Весы аналитические (точность 0,001 г); спектрофотометр (длина волны 415 нм); колбы мерные 50, 100 и 1000 мл; стаканы химические 100 мл; пипетки мерные 1, 2, 5, 10 мл; воронки делительные 250 и 500 мл; колбы конические 100 мл; хлороформ хч, ГОСТ 3160–77, чда, ТУ 2631–020–11291058–96.

Кислотный буфер: в мерной колбе на 1000 мл растворить 81 г однозамещенного фосфата натрия $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 700 мл дистиллированной воды, добавить 30 мл 85 %-ной фосфорной кислоты (H_3PO_4) и довести объем раствора до 1 л. При использовании однозамещенного фосфата калия $\text{KH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ его следует брать 89 г.

Насыщенный водный раствор метилового оранжевого: в мерной колбе на 100 мл растворить 0,5 г индикатора метилового оранжевого и хорошо перемешать. Подождать, пока твердые частицы осядут на дно, и профильтровать раствор.

3. Построение калибровочного графика

3.1. Приготовление рабочего раствора: 0,1 г товарной формы ингибитора взвесить с точностью 0,001 г и в мерной колбе растворить дистиллированной водой до 1 л. Концентрация рабочего раствора 100 мг/л.

3.2. В мерные колбы на 50 мл пипетками перенести 2,5, 5,0, 10,0, 15,0 и 20,0 мл рабочего раствора, довести объемы в каждой мерной колбе до 50 мл дистиллированной водой и хорошо перемешать. Концентрации растворов 5; 10; 20; 30 и 40 мг/л ингибитора соответственно.

3.3. В 5 делительных воронок на 250 мл перелить растворы из мерных колб. В каждую делительную воронку прилить по 50 мл кислотного буфера, по 1 мл раствора метилового оранжевого и хорошо перемешать.

3.4. Добавить в каждую делительную воронку по 50 мл хлороформа и провести экстракцию встряхиванием (сделать 200 встряхиваний в течение 2–3 мин).

3.5. Оставить делительные воронки на 15 мин для расслоения хлороформного и водного слоев. Хлороформ приобретет желтую окраску, интенсивность которой пропорциональна концентрации ингибитора.

3.6. Измерить оптические плотности хлороформных слоев из всех делительных воронок в кювете с 2,5 см рабочего слоя на длине волны 415 нм. В качестве раствора сравнения использовать чистый хлороформ. Для анализа на спектрофотометре из делительных воронок сливать первые 5–10 мл хлороформного слоя в слив и только после этого заполнять кювету спектрофотометра. *Следить, чтобы в кювету не попали капли красного водного слоя!* Построить калибровочный график.

4. Отбор проб (образов) для анализа

4.1. Пробы отбирать в чистые сухие стеклянные бутылки и по возможности отбирать как можно меньше нефти. Сначала отобрать жидкость с 100–200 мл водной фазы (для ополаскивания бутылки). Хорошо ополоснуть бутылку отобранной жидкостью, так, чтобы вода полностью смочила стенки бутылки. Подождать 7–10 мин для адсорбции ингибитора на стенках бутылки, в течение которых периодически смачивать стенки бутылки водой. Эта операция необходима для того, чтобы уменьшить потери ингибитора из пробы в результате адсорбции его на стенках бутылки. Вылить отобранную жидкость. Отобрать пробу для анализа. Общее количество водной фазы в пробе должно быть 300–400 мл, но не менее 200 мл.

4.2. При отборе проб из трубопроводов их следует отбирать с уровня 2–3 см от дна трубопровода.

4.3. При отборе проб с устья скважин следует дожидаться разделения отбираемой эмульсии на воду и нефть, сливать нефть, добавлять эмульсию и снова сливать нефть до тех пор, пока общее количество водной фазы не будет 300–400 мл.

5. Анализ пробы (образца)

5.1. Отобранную пробу перелить в делительную воронку на 500 мл и дать отстояться в течение 10–15 мин.

5.2. Слить 20–50 мл воды из пробы в слив.

5.3. В две делительные воронки на 250 мл налить по 30–40 мл воды из пробы для ополаскивания. *Следить за тем, чтобы в делительные воронки не попали видимые капельки нефти!* Ополоснуть делительные воронки отобранной водой и вылить ее. Так же ополоснуть мерный цилиндр на 50 мл.

5.4. Мерным цилиндром отмерить по 50 мл воды из пробы в две делительные воронки на 250 мл. *Следить за тем, чтобы в цилиндр и делительные воронки не попали видимые капельки нефти!*

5.5. В каждую делительную воронку прилить по 50 мл кислотного буфера, в одну делительную воронку прилить 1 мл раствора метилового оранжевого и хорошо перемешать.

5.6. Добавить в каждую делительную воронку по 50 мл хлороформа и провести экстракцию встряхиванием (сделать 200 встряхиваний в течение 2–3 мин).

5.7. Оставить делительные воронки на 15 мин для расслоения хлороформного и водного слоев. Хлороформ приобретет желтую окраску.

5.8. Измерить оптическую плотность хлороформного слоя из делительной воронки с метиловым оранжевым в кювете с 2,5 см рабочего слоя на длине волны 415 нм. В качестве раствора сравнения использовать хлороформный слой из делительной воронки без метилового оранжевого. Для анализа на спектрофотометре из делительных воронок сливать первые 5–10 мл хлороформного слоя в слив и только после этого заполнять кювету спектрофотометра. *Следить, чтобы в кювету не попали капли водного слоя!*

5.9. По калибровочному графику определить концентрацию ингибитора. За результат анализа принимают среднее арифметическое двух параллельных измерений, расхождение между которыми не должно превышать 20 % от меньшего значения.

5.10.1. Результаты анализа зависят от общей концентрации солей, растворенных в водной фазе продукции скважин, т.е. от ее общей минерализации. Поскольку калибровочный график строят на дистиллированной воде, необходимо вводить поправочный коэффициент на общую минерализацию K_M .

5.10.2. $K_M = C_{ДВ}/C_{МВ}$ (1), где $C_{ДВ}$ – концентрация ингибитора коррозии, измеренная в дистиллированной воде; $C_{МВ}$ – концентрация ингибитора коррозии, измеренная в минерализованной воде с общей минерализацией M (г/л). K_M всегда больше 1 (равен 1 для дистиллированной воды).

5.10.3. Для измерения K_M готовят рабочие растворы товарной формы ингибитора коррозии в воде с различной минерализацией – обычно 1, 5, 10, 20 и 40 г/л – и определяют в них концентрацию ингибитора коррозии по пунктам 5.1–5.9. Рассчитывают K_M по формуле (1). Строят зависимость $K_M = f(M)$.

5.10.4. Определяют общую минерализацию пробы.

5.10.5. По зависимости $K_M = f(M)$ определяют K_M для минерализации пробы.

5.11. Для получения значения концентрации ингибитора коррозии в пробе значение концентрации, полученное в пункте 5.9, умножают на K_M для минерализации пробы.

6. Общие рекомендации

6.1. Если калибровочный график получается неудовлетворительным, то следует изменить количество хлороформа для экстракции (взять 10, 20 или 25 мл) и использовать кюветы с длиной рабочего слоя 1 см.

6.2. pH пробы с добавленным к ней кислотным буфером должен быть не выше 2,5. Если в пробе содержится большое количество щелочи или бикарбоната, то pH может быть выше. Для получения нужного значения pH в пробу с добавленным к ней кислотным буфером по каплям прилить 85 % H_3PO_4 .

6.3. Если после экстрагирования и отстаивания хлороформные слои в делительных воронках (с раствором метилового оранжевого и без него) мутные, что может быть из-за наличия большого количества механических примесей в образце, их можно центрифугировать и после этого измерять оптическую плотность. Механические примеси могут сильно влиять на результаты анализа из-за адсорбции на них ингибитора. В этом случае рекомендуется после добавления к пробе кислотного буфера снизить pH до значения ≤ 2 , центрифугировать пробы и далее проводить определение как указано выше.

6.4. При получении высоких концентраций ингибитора коррозии (более 40 мг/л) разбавлять пробу раствором NaCl такой же минерализации, что и проба, т.е. брать меньше пробы (1, 5, 10 или 25 мл) и в мерном цилиндре доводить объем до 50 мл раствором NaCl. Разбавление должно быть одним и тем же для образца и для раствора сравнения. Не забывать учитывать разбавление при определении концентрации ингибитора коррозии в пробе.

Методы анализа водной фазы

Отбор проб

ГОСТ Р 51592–2000 «Вода. Общие требования к отбору проб».

ГОСТ 26449.0–85 «Установки дистилляционные опреснительные стационарные. Общие требования к методам химического анализа при опреснении соленых вод».

ГОСТ Р 51593–2000 «Вода питьевая. Отбор проб».

ИСО 5667–2–91 «Качество воды. Отбор проб. Часть 2. Руководство по методам отбора проб».

ИСО 5667–3–94 «Качество воды. Отбор проб. Часть 3. Руководство по хранению и обращению с пробами».

ASTM D 3370–08 «Standard Practices for Sampling Water from Closed Conduits».

Измерение концентрации растворенного кислорода

ГОСТ 26449.3–85 «Установки дистилляционные опреснительные стационарные. Методы химического анализа соленых вод и дистиллята на содержание газов».

ASTM D 888–09 «Standard Test Method for Dissolved Oxygen in Water».

ASTM D 5543–09 «Standard Test Method for Low-Level Dissolved Oxygen in Water».

Измерение концентрации растворенного сероводорода

ГОСТ 26449.3–85 «Установки дистилляционные опреснительные стационарные. Методы химического анализа соленых вод и дистиллята на содержание газов».

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th Edition, ISBN 0-87553-235-7, 4500-S²⁻ D. Methylene Blue Method.

Измерение концентрации растворенной углекислоты

ГОСТ 26449.3–85 «Установки дистилляционные опреснительные стационарные. Методы химического анализа соленых вод и дистиллята на содержание газов».

ASTM D 513–06 «Standard Test Methods for Total and Dissolved Carbon Dioxide in Water».

Измерение концентрации ионов хлора

ГОСТ 26449.1–85 «Установки дистилляционные опреснительные стационарные. Методы химического анализа соленых вод».

ГОСТ 4245–72 «Вода питьевая. Методы определения содержания хлоридов».

ASTM D 4458–09 «Standard Test Method for Chloride Ions in Brackish Water, Seawater, and Brines».

ASTM D 512–10 «Standard Test Methods for Chloride Ion in Water».

Измерение концентрации ионов SO_4^{2-}

ГОСТ 26449.1–85 «Установки дистилляционные опреснительные стационарные. Методы химического анализа соленых вод».

ГОСТ 4389–72 «Вода питьевая. Методы определения содержания сульфатов».
ASTM D 516–07 «Standard Test Method for Sulfate Ion in Water».

Измерение концентрации ионов HCO_3^-

ГОСТ 26449.1–85 «Установки дистилляционные опреснительные стационарные. Методы химического анализа соленых вод».
ASTM D 3875–08 «Standard Test Method for Alkalinity in Brackish Water, Seawater, and Brines».

Измерение концентрации ионов брома

ASTM D 5542–04 (Reapproved 2009) «Standard Test Methods for Trace Anions in High Purity Water by Ion Chromatography».

Измерение концентрации ионов NH_4^+

ГОСТ 26449.1–85 «Установки дистилляционные опреснительные стационарные. Методы химического анализа соленых вод».
ГОСТ 4192–82 «Вода питьевая. Методы определения минеральных азотсодержащих веществ».
ASTM D 1426–08 «Standard Test Methods for Ammonia Nitrogen in Water».

Измерение концентрации нитратов и нитритов

ГОСТ 18826–73 «Вода питьевая. Методы определения содержания нитратов».
ГОСТ 4192–82 «Вода питьевая. Методы определения минеральных азотсодержащих веществ».
ASTM D 3867–09 «Standard Test Methods for Nitrite-Nitrate in Water».

Измерение концентрации бора

ГОСТ Р 51210–98 «Вода питьевая. Метод определения содержания бора».
ASTM D 3082–09 «Standard Test Method for Boron in Water».

Ионная хроматография и капиллярный электрофорез анионов

ГОСТ 52181–2003 «Вода питьевая. Определение содержания анионов методами ионной хроматографии и капиллярного электрофореза».
ASTM D 5542–04 (Reapproved 2009) «Standard Test Methods for Trace Anions in High Purity Water by Ion Chromatography».

Измерение концентрации ионов натрия и калия

ГОСТ 26449.1–85 «Установки дистилляционные опреснительные стационарные. Методы химического анализа соленых вод».
ASTM D 3561–02 (Reapproved 2007) «Standard Test Method for Lithium, Potassium, and Sodium Ions in Brackish Water, Seawater, and Brines by Atomic Absorption Spectrophotometry».

Измерение концентрации ионов кальция и магния

ГОСТ 26449.1–85 «Установки дистилляционные опреснительные стационарные. Методы химического анализа соленых вод».

ГОСТ Р 52407–2005 «Вода питьевая. Методы определения жесткости».

ASTM D 511–09 «Standard Test Methods for Calcium and Magnesium in Water».

ASTM D 1126–02 (Reapproved 2007) «Standard Test Method for Hardness in Water».

Измерение концентрации ионов стронция

ГОСТ 23950–88 «Вода питьевая. Метод определения массовой концентрации стронция».

ASTM D 3352–08a «Standard Test Method for Strontium Ion in Brackish Water, Seawater, and Brines».

Измерение концентрации ионов бария

ASTM D 3651–07 «Standard Test Method for Barium in Brackish Water, Seawater, and Brines».

ASTM D 3986–07 «Standard Test Method for Barium in Brines, Seawater, and Brackish Water by Direct-Current Argon Plasma Atomic Emission Spectroscopy».

Измерение концентрации ионов железа

ГОСТ 26449.1–85 «Установки дистилляционные опреснительные стационарные. Методы химического анализа соленых вод».

ГОСТ 4011–72 «Вода питьевая. Методы измерения массовой концентрации общего железа».

ASTM D 1068–10 «Standard Test Methods for Iron in Water».

Измерение концентрации металлов, присутствующих в следовых количествах, – Bi, Cd, As, Hg, Pb, Sb, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn

ГОСТ 26449.1–85 «Установки дистилляционные опреснительные стационарные. Методы химического анализа соленых вод». (Cu, Ni, Cr)

ГОСТ Р 52180–2003 «Вода питьевая. Определение содержания элементов методом инверсионной вольтамперометрии».

Измерение концентрации фосфонатных ингибиторов солеотложений

Прил. 5.

ASTM D6501–09 «Standard Test Method for Phosphonate in Brines».

Измерение концентрации ингибиторов коррозии

Прил. 6.

Гл. 3, разд. 3.9.

Измерение концентрации углеводородов (нефтепродуктов)

ГОСТ 17.1.4.01–80 «Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к методам определения нефтепродуктов в природных и сточных водах».

ГОСТ 26449.1–85 «Установки дистилляционные опреснительные стационарные. Методы химического анализа соленых вод».

ГОСТ Р 51797–2001 «Вода питьевая. Метод определения содержания нефтепродуктов».

ГОСТ Р 52406–2005 «Вода питьевая. Определение нефтепродуктов методом газовой хроматографии».

ASTM D 3921–96 (Reapproved 2003) «Standard Test Method for Oil and Grease and Petroleum Hydrocarbons in Water».

ASTM D 4281–95 (Reapproved 2005) «Standard Test Method for Oil and Grease (Fluorocarbon Extractable Substances) by Gravimetric Determination».

ASTM D 7066–04 «Standard Test Method for dimer/trimer of chlorotrifluoroethylene (S-316) Recoverable Oil and Grease and Nonpolar Material by Infrared Determination».

ASTM D 4657 «Test Method for Polynuclear Aromatic Hydrocarbons».

Измерение концентрации сульфатвосстанавливающих бактерий

ASTM D 4412–84 (Reapproved 2009) «Standard Test Methods for Sulfate-Reducing Bacteria in Water and Water-Formed Deposits».

Краткие сведения о некоторых производителях реагентов для нефтегазодобывающей промышленности

«Бейкер Хьюз» (*Baker Hughes*). В 1907 г. Рубен Бейкер изобрел башмак обсадной колонны, который произвел революцию в строительстве скважин, а в 1909 г. Ховард Хьюз-старший разработал первое шарошечное буровое долото. На протяжении восьмидесяти лет «Baker International» и «Hughes Tool Company» последовательно присоединяли компании специализирующиеся на нефтяном сервисе: «Brown Oil Tools», CTC, EDECO и «Elder Oil Tools» (заканчивание скважин); «Milchem» и «Newpark» (буровые растворы); EXLOG (газовый каротаж); «Eastman Christensen» и «Drilex» (наклонно-направленное бурение и буровые долота); «Teleco» (измерения в процессе бурения); «Tri-State» и «Wilson» (ловильные работы); «Western Atlas» (сейсмическая разведка и каротаж); «Aquaness», «Chemlink» и «Petro-lite» (специализированные химические реагенты и реагенты нефтепромысловой химии). В 1987 г. «Baker International» и «Hughes Tool Company» объединились в «Baker Hughes». «Бейкер Петролайт» («Baker Petro-lite») производит реагенты нефтепромысловой химии, в частности широко известные в России деэмульгаторы марки «Сепарол» (Separol). В 2003 г. была проведена унификация линеек и марок реагентов нефтепромысловой химии, в результате которой реагенты получили обезличенную кодировку: ингибиторы коррозии – CRO и CRW; деэмульгаторы – DMO и DMW; ингибиторы солеотложений – SCW; ингибиторы парафиноотложений – PAO и др.

Компания «Налко» («Nalco», «National Aluminate Corporation») была образована в 1928 г. путем слияния двух чикагских компаний «Chicago Chemical Company» и «Aluminate Sales Corporation», производивших алюминиевоокислый натрий – коагулянт для обработки воды. В 1929 г. «Налко» основала компанию «Виско» («Visco») для продажи присадок к буровым растворам, что было первым шагом в нефтяном сервисе. С 1930 по 1980 г. «Налко» приобрела «Paige Jones Chemical Company», специализировавшуюся на подготовке воды, изменила название на «Nalco Chemical Company» и продолжила расширение за пределами США, образовав в Австралии совместное предприятие с ICI, еще одним крупным производителем химии. В 1994 г. произошло объединение «Налко» и «Exxon Chemical Company» в Nalco/Exxon Energy Chemicals, а в 1999 г. «Налко» заключила соглашение с «Suez Lyonnaise des Eaux», чьи компании «Aquazur» и «Calgon» вошли в состав «Налко». В 2001 г. «Налко» переименована в «Ондео Налко» («Ondeo Nalco»). В СССР «Налко» начала работать в 1976 г., в 1990 г. было создано совместное предприятие с Государственным институтом азотной промышленности, в 1991 г. в Казани была основана дочерняя компания «Совэксойл», в 1996 г. она стала называться ЗАО «Ондео Налко Энерджи Сервис».

«Клариянт АГ» («Clariant AG») – швейцарская химическая компания, историю которой можно вести от 1863 г., от производства текстильных красителей

компаний «Hoechst» и «Sandoz». В 1995 г. «Клариант» отделилась от «Sandoz», а в 1997 г. произошло слияние с «Hoechst Specialty Chemicals», крупным производителем реагентов нефтепромысловой химии. В 2007 г. «Клариант» приобрела «Toschem de Colombia» – производитель химических реагентов для нефте- и газоперерабатывающих отраслей Колумбии. Продукты «Клариант»: ингибиторы коррозии «Додиген» (Dodigen) и «Додикор» (Dodicor); деэмульгаторы «Диссолван» (Dissolvan); ингибиторы соле- и парафиноотложений и др. Помимо реагентов нефтепромысловой химии, компания производит химическую продукцию для текстильной, печатной, горнодобывающей и металлургической отраслей.

«Чемпион Технологиз» (*«Champion Technologies»*) входит в группу компаний «Permian Mud Service Company». Была основана в Техасе, США более 50 лет назад. Производит ингибиторы коррозии «Кортрон» (Cortron), деэмульгаторы «Эмульсотрон» (Emulsotron), ингибиторы солеотложений «Гиптрон» (Gyptron), капсулированные (твердые) ингибиторы коррозии, капсулированные ингибиторы солеотложений, бактерициды «Бактрон» (Bactron), реагенты для подготовки воды, ингибиторы парафиноотложений, ингибиторы асфальтенов, противотурбулентную присадку «Флоу Плюс» (Flow Plus).

НИИнефтепромхим образован в 1978 г. приказом министра нефтяной промышленности СССР как головное научное подразделение НПО «Союзнефтепромхим» по разработке технологий повышения нефтеотдачи и производству реагентов нефтепромысловой химии для нефте- и газодобывающих предприятий СССР. Сейчас ОАО «НИИнефтепромхим» под маркой СНПХ поставляет ингибиторы коррозии, ингибиторы солеотложений, ингибиторы и растворители АСПО, деэмульгаторы, бактерициды, поглотители сероводорода и меркаптанов. Производство организовано на мощностях ОАО «Казаньоргсинтез».

Группа компаний «Миррико» основана в 2000 г. и начала свою деятельность на арендованных мощностях с производства ацетата хрома, использующегося как сшиватель в водно-полимерных системах при проведении операций по гидроразрыву пласта, повышения нефтеотдачи и др. В 2002 г. с одной из сервисных организаций, подрядчиком «Лукойла», создается предприятие с долевым участием, в 2003 г. открывается офис в Москве. В 2005 г. компания приобретает химический завод ООО «ОПУ-30» в г. Альметьевск, в 2007 г. присоединяет компанию «Полибент», открывает представительство в Иране, начинает продвижение продукции в Казахстане и Узбекистане. Реагенты нефтепромысловой химии: деэмульгаторы «Деклив» и «Пента», ингибиторы коррозии «Скимол», ингибиторы солеотложений «Дескам», ингибиторы и растворители АСПО «Деваксол», бактерициды, поглотитель кислорода «Деоксол», поглотители сероводорода и меркаптанов «Асульффер».

ЗАО «Агентство технологий и оперативной науки» (АТОН) (г. Казань) основано в 1995 г., в состав учредителей входит Казанский государственный университет. Аффилированная компания – ООО НПФ «Гектор». Производство всех

реагентов (деэмульгаторы «Рекод» и «Интекс», ингибитор парафиноотложений «Интекс 1018Г», ингибиторы коррозии «ДОК», «Рекод», ингибитор-бактерицид «Гекор-3090») организовано на мощностях ОАО «Казаньоргсинтез».

ООО «ФЛЭК» (г. Пермь) основано в 1993 г. и начало свою деятельность с поставки деэмульгаторов для обессоливания нефти на ЭЛОУ ООО «Лукойл-Пермнефтеоргсинтез». С 2001 г. «ФЛЭК» входит в группу предприятий «Пермской финансово-производственной группы». С 2003 г. единственным участником компании является ООО «Нефтьсервисхолдинг» – организация, специализирующаяся на сервисе для нефтедобывающих предприятий. На сегодня основным потребителем продукции ООО «ФЛЭК» являются подразделения «Лукойл». Компания располагает участком по производству реагентов (в г. Пермь) мощностью до 20000 т/г и исследовательской лабораторией в Пермском государственном техническом университете. Продукция компании: деэмульгаторы серии ФЛЭК-Д, несколько деэмульгаторов «Кемеликс» (Kemelix) (из активных основ компании Croda (ICI)), ингибиторы коррозии ФЛЭК-ИК-200 и ВНПП-ФЛЭК-ИК-001, ингибиторы солеотложений серии ФЛЭК-ИСО и «Нарлекс», ингибиторы АСПО ФЛЭК-ИП, растворители АСПО ФЛЭК-Р, растворитель неорганических отложений КАРФАС. Компания анонсировала разработку поглотителей кислорода, поглотителей сероводорода, ингибиторов гидратообразования и противотурбулентных присадок.

ЗАО «Опытный завод Нефтехим» создано в 1970 г. при НИИ Нефтехим (г. Уфа) как экспериментальный участок. С 1993 г. предприятие перепрофилировано на разработку химических реагентов, применяемых при добыче, транспорте, подготовке и переработке нефти и газа. Производит около тридцати реагентов нефтепромысловой химии: деэмульгаторы «Сондем», бактерициды «Сонцид», ингибиторы гидратообразования «Сонгид», ингибиторы и растворители АСПО «Сонпар», ингибиторы и растворители солеотложений «Сонсол», ингибиторы коррозии «Нефтехим» и «Сонкор», поглотитель кислорода «Сонокс», поглотитель сероводорода «ПСВ».

ОАО «НАПОР» образовано в г. Казань в 1990 г. как результат распада структуры «Союзнефтепромхим». Учредители – физические лица без участия государственного имущества. На мощностях ОАО «Казаньоргсинтез» выпускает бактерициды марки СНПХ и НАПОР, деэмульгаторы РЕАПОН-И, ингибиторы коррозии СНПХ, НАПОР, «Альпан», Амфикор», растворитель АСПО.

ООО «Сатурн» (г. Казань) основано в 1992 г. Производит деэмульгатор-ингибитор коррозии АМ-7, ингибитор коррозии ДИОНА-7, ингибиторы АСПО ТН-10Д, ингибитор АСПО-деэмульгатор на базе АМ-7Б.

ОАО «Котласский химический завод» (г. Коряжма Архангельской области). Производство запущено в работу в 1974 г. как фенольный завод Котласского ЦБК. В настоящее время производство ингибиторов коррозии и ингибиторов солеотложений марки «Азол» занимают около 20 % в общей продукции завода, осталь-

ное – лакокрасочные материалы. Вся продукция изготавливается на собственной производственной базе в г. Коряжма.

ОАО «Колтек Интернешнл». В 1995 г. канадская «Koltech Trading Ltd.» зарегистрировала ОАО «Колтек Интернешнл» для организации производства и продаж химической продукции на базе завода «Капролактам», г. Дзержинск. Было налажено производство различных продуктов (метилэтилкетонов, присадок, деэмульгаторов и др.). В 2003 г. начато производство поглотителей сероводорода и меркаптанов, диспергаторов парафиноотложений и АСПО КОЛТЕК-ДН, деэмульгаторов и ингибиторов коррозии под маркой «Геркулес». Кроме реализации собственной продукции, компания также поставляет реагенты зарубежных производителей. В начале 2005 г. в г. Сафоново (Смоленская область) на территории завода «Авангард» компания открыла подразделение «Колтек-спецреагенты».

ЗАО НПК «Софэкс» – частная компания, начала свою деятельность в 1991 г. Занимается как производством собственной продукции, так и перепродажей продукции других производителей. Производит ингибиторы коррозии, деэмульгаторы «Софэксил» (частично из импортных компонентов) и ингибитор парафиноотложений «Суфраксил».

ЗАО «Когалымский завод химических реагентов». Производит самостоятельно и импортирует реагенты нефтепромысловой химии. Производство организовано в г. Когалым. Ассортимент: деэмульгаторы ХПД, ингибиторы коррозии ХПК, ингибиторы АСПО ХПП, ингибиторы солеотложений ХПС.

Оглавление

От автора	5
Список сокращений	7
Глава 1. ПАРАФИНЫ	11
1.1. Введение. Парафины и АСПО	11
1.2. Измерение температуры начала кристаллизации парафинов	17
1.3. Измерение температуры текучести нефти	21
1.4. Методы оценки стабильности нефти по асфальтенам	23
1.5. Кинетика образования АСПО	25
1.6. Анализ нефти на парафины и асфальтены	29
1.7. Ингибиторы парафиноотложений	33
1.8. Методы предотвращения образования АСПО в добывающих скважинах. Удаление АСПО	36
1.9. Методы предотвращения образования АСПО в трубопроводах. Удаление АСПО	41
1.10. Выбор ингибиторов парафиноотложений для предотвращения образования АСПО	54
1.11. Выбор ингибиторов парафиноотложений для понижения температуры текучести	55
1.12. Выбор ингибиторов парафиноотложений для снижения низкотемпературной вязкости нефти	56
1.13. Выбор диспергаторов парафинов	57
Список литературы к главе 1	59
Глава 2. СОЛИ	62
2.1. Физико-химическая характеристика систем с углекислым газом в нефтяной промышленности	62
2.2. Анализ состава солеотложений	69
2.3. Прогнозирование образования солеотложений	73
2.4. Ингибиторы солеотложений	83
2.5. Выбор ингибиторов солеотложений	85
2.6. Методы предотвращения солеотложений в добывающих скважинах и наземном оборудовании	89
2.7. Удаление солеотложений. Растворители солеотложений	92
Список литературы к главе 2	93
Глава 3. КОРРОЗИЯ	96
3.1. Введение	96
3.2. Механизмы углекислотной коррозии стали	101
3.3. Прогнозирование углекислотной коррозии	107
3.4. Влияние гидродинамики газожидкостного потока на коррозию	110
3.5. Углекислотная коррозия подземного оборудования добывающих скважин	113
3.6. Влияние микроструктуры стали на коррозию	117
3.7. Углекислотная коррозия трубопроводов систем сбора нефти	120
3.8. Ингибиторы коррозии	123
3.9. Измерение концентрации ингибиторов коррозии в водной фазе	132
3.10. Защита подземного оборудования добывающих скважин ингибиторами коррозии	135
3.11. Защита трубопроводов ингибиторами коррозии	142

3.12. Экономические аспекты защиты трубопроводов систем сбора нефти ингибиторами коррозии.....	150
3.13. Методы коррозионного мониторинга.....	156
3.14. Средства коррозионного мониторинга.....	163
3.15. Мониторинг коррозии трубопроводов и подземного оборудования добывающих скважин.....	174
3.16. Интерпретация данных коррозионного мониторинга.....	177
3.17. Методы выбора ингибиторов коррозии.....	180
Список литературы к главе 3.....	184
Глава 4. ПОДГОТОВКА НЕФТИ И ВОДЫ: ДЕЭМУЛЬГАТОРЫ, «ОБРАТНЫЕ» ДЕЭМУЛЬГАТОРЫ, ПЕНОГАСИТЕЛИ	189
4.1. Качество подготовки нефти.....	189
4.2. Водонефтяные эмульсии.....	190
4.3. Разрушение эмульсий.....	196
4.4. Деэмульгаторы.....	205
4.5. Выбор и применение деэмульгаторов.....	210
4.6. «Обратные» деэмульгаторы.....	229
4.7. Пеногасители.....	238
Список литературы к главе 4.....	241
Глава 5. ДРУГИЕ ПРОБЛЕМЫ, РЕШАЕМЫЕ С ПОМОЩЬЮ ХИМИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ	243
5.1. Противотурбулентные присадки.....	243
5.2. Поглотители кислорода.....	252
5.3. Поглотители сероводорода.....	256
Список литературы к главе 5.....	261
Приложение 1	263
Значения констант A_D и B_D уравнения Дебая–Хюккеля при температуре 0–100 °С.....	263
Эффективные радиусы r_i гидратированных ионов.....	263
Приложение 2	264
Температурные зависимости некоторых констант химического равновесия.....	264
Приложение 3	266
Методика определения склонности вод нефтяных месторождений к отложению $CaSO_4$ (по Скиллмену–Мак-Дональду–Стиффу).....	266
Приложение 4	268
Произведение растворимости сульфата бария.....	268
Приложение 5	269
Методика измерения концентрации фосфонатных ингибиторов солеотложений в водной фазе продукции скважин нефтяных месторождений. Фотометрический метод.....	269
Приложение 6	272
Методика измерения концентрации ингибиторов коррозии в водной фазе продукции скважин нефтяных месторождений. Фотометрический метод.....	272
Приложение 7	276
Методы анализа водной фазы.....	276
Приложение 8	280
Краткие сведения о некоторых производителях реагентов для нефтегазодобывающей промышленности.....	280

Contents

From authors	5
List if abbreviations	7
Chapter 1. WAX	11
1.1. Introduction. Wax and Wax Deposition	11
1.2. Determination of Wax Appearance Temperature	17
1.3. Pour Point of Crude Oils	21
1.4. Methods to Determine Asphaltenes Stability of Crude Oils	23
1.5. Kinetics of Wax Precipitation	25
1.6. Determination of Wax and Asphaltenes in Crude Oils	29
1.7. Wax Inhibitors	33
1.8. Wax Deposition Preventing and Removal in Producing Wells	36
1.9. Wax Deposition Preventing and Removal in Pipelines	41
1.10. Wax Inhibitor Selection (to Prevent Wax Deposition)	54
1.11. Pour Point Depressant Selection	55
1.12. Crystal Modifier Selection (to Reduce Crude Viscosity)	56
1.13. Paraffin Dispersant Selection	57
References	59
Chapter 2. OILFIELD SCALES	62
2.1. Oilfield Systems with CO ₂ : Physicochemical Overview	62
2.2. Scale Analysis	69
2.3. Predicting Scale Formation	73
2.4. Scale Inhibitors	83
2.5. Scale Inhibitor Selection	85
2.6. Preventing Scale Formation in Downhole and Surface Equipment	89
2.7. Scale Removal Methods and Chemicals	92
References	93
Chapter 3. CORROSION	96
3.1. Introduction	96
3.2. CO ₂ -corrosion of Carbon Steel	101
3.3. CO ₂ -corrosion Predicting	107
3.4. The Contribution of Hydrodynamics to CO ₂ -corrosion	110
3.5. CO ₂ -corrosion of Downhole Equipment	113
3.6. The Contribution of Steel Microstructure to CO ₂ -corrosion	117
3.7. CO ₂ -corrosion of Pipelines	120
3.8. Corrosion Inhibitors	123
3.9. Determination of Corrosion Inhibitor Concentration in Water	132
3.10. Protection of Downhole Equipment by Corrosion Inhibitors	135
3.11. Protection of Pipelines by Corrosion Inhibitors	142
3.12. Protection of Pipelines by Corrosion Inhibitors: Economic Aspect	150
3.13. Corrosion Monitoring Methods	156

3.14. Corrosion Monitoring Equipment	163
3.15. Corrosion Monitoring of Pipelines and Downhole Equipment	174
3.16. Corrosion Monitoring Data Evaluation	177
3.17. Corrosion Inhibitor Selection	180
References	184
Chapter 4. CRUDE AND WATER TREATMENT: DEMULSIFIERS, REVERSE DEMULSIFIERS, AND DEFOAMERS	189
4.1. Crude Quality	189
4.2. Oilfield Emulsions	190
4.3. Breaking of Oilfield Emulsions	196
4.4. Demulsifiers	205
4.5. Demulsifiers Selection and Application	210
4.6. Reverse Demulsifiers	229
4.7. Defoamers	238
References	241
Chapter 5. OTHER OILFIELD CHEMICALS	243
5.1. Drag Reducers	243
5.2. Oxygen Scavengers	252
5.3. H ₂ S Scavengers	256
References	261
Appendix 1	263
The Debye–Huckel Equation Constants A _D and B _D	263
The Effective Hydrated Radius of the Ions	263
Appendix 2	264
Temperature Dependence of Selected Equilibrium Constants	264
Appendix 3	266
Skillman, McDonald and Stiff Method of Predicting of Gypsum (CaSO ₄) Formation in Oilfield Brines	266
Appendix 4	268
Barium Sulphide Solubility Product Constant	268
Appendix 5	269
Test Method for Phosphonate Scale Inhibitors in Oilfield Brines	269
Appendix 6	272
Test Method for Determination of Corrosion Inhibitor Concentration in Oilfield Brines	272
Appendix 7	276
List of Methods Commonly Used to Determine Water Composition	276
Appendix 8	280
Selected Oilfield Chemicals Producers Summary	280

Научное издание

*Андрей Николаевич Маркин,
Рустэм Эдгарович Низамов,
Святослав Валерьевич Суховерхов*

**НЕФТЕПРОМЫСЛОВАЯ ХИМИЯ:
практическое руководство**

Редактор *К.В. Коростелёва*
Художник *Г.П. Писарева*
Технический редактор *В.М. Мошкина*
Оператор верстки *О.Ю. Полянская*

Подписано к печати 03.11.2011 г.
Бумага офсетная. Формат 70×100/16. Печать офсетная.
Усл. п. л. 23,4. Уч.-изд. л. 19,7. Тираж 500 экз. Заказ 122.

ФГУП Издательство «Дальнаука» ДВО РАН
690041, г. Владивосток, ул. Радио, 7

Отпечатано в типографии ФГУП издательство «Дальнаука» ДВО РАН
690041, г. Владивосток, ул. Радио, 7



Новое имя в химическом анализе: Bruker

- Лидирующая на рынке производительность
- Постоянная методическая и техническая поддержка
- Универсальный подход



Газовая хроматография



ГХ-МС



ИСП-МС

For research use only. Not for use in diagnostic procedures.

- Новая серия газовых хроматографов 400 GC компании Bruker обеспечивает самое быстрое разделение, высокую степень надежности результатов и широчайший спектр решаемых задач.
- ГХ-квадрупольные масс-спектрометрические системы серии SCION от лидера в технологии разработки квадрупольных систем, обеспечивают высокую чувствительность, универсальность в создании метода анализа и надежность результатов – все то, что Вы привыкли ожидать от компании Bruker.
- Выбирая ИСП-МС для элементного анализа, Вы никогда не найдете более простого прибора, чем аутога m90. Он идеально подходит для рутинных анализов в промышленных лабораториях, лидирует в чувствительности определения и простоте работы с программным обеспечением.

По вопросам приобретения обращайтесь к нам!
ООО «Брукер», г. Москва, Ленинский пр-т, 47
Тел. +7(495)502-9006, Факс +7(495)502-9007
ms@bruker.ru, www.bruker.ru

GC, GC/MS & ICP-MS

Innovation with Integrity



Анализаторы нефти, топлива и углеводородов на базе газовых хроматографов компании Bruker

Стандартные анализаторы компании Bruker:

- PIONA+™: групповой анализ углеводородов
- DHA analyzer: детальный углеводородный анализ
- SimDis analyzer: имитированная дистилляция
- Low Level Oxygenates analyzer: анализ оксигенатов
- Natural Gas analyzer: природный газ
- Refinery gas analyzer: нефтезаводские газы
- Biodiesel analyzer: биодизель

Базовые варианты газовых хроматографов и программное обеспечение сконфигурированы и протестированы в соответствии с промышленными стандартами, например, ASTM, UOP, EN, ISO, GPA. Стандартные анализаторы спроектированы для работы согласно спецификациям, которые содержатся в самом методе.



Компания Bruker предоставляет Вам свой незаменимый опыт не только в разработке надежного аналитического оборудования, но и в области создания готовых решений для прикладных задач. Мы разрабатываем и производим газохроматографические комплексные системы под любые требования наших клиентов так, чтобы Вы могли полностью контролировать все технологические процессы.

По вопросам приобретения обращайтесь к нам!
ООО «Брукер»,
Тел. +7(495)502-9006, Факс +7(495)502-9007
г. Москва, Ленинский пр-т, 47
ms@bruker.ru, www.bruker.ru

Gas Chromatography

Innovation with Integrity



**Маркин
Андрей Николаевич**

Кандидат технических наук, начальник отдела нефтепромышленной химии филиала компании «Сахалин Энерджи Инвестмент Компани Лтд.» (г. Южно-Сахалинск).

Работал старшим научным сотрудником, главным технологом нефтедобывающего предприятия, директором российского отделения компании «Baker Petrolite».

Область научных интересов – различные теоретические и практические аспекты применения химических реагентов в нефтяной промышленности. Автор более 50 научных публикаций, в том числе соавтор книги «СО₂-коррозия нефтепромышленного оборудования».



**Низамов
Рустэм Эдгарович**

Региональный технический менеджер компании «Чемпион Технологис».

Окончил Уфимский нефтяной институт в 1987 году. Работал инженером противокоррозионной защиты на российских нефтедобывающих предприятиях. С 1996 года специализируется на применении химических реагентов для нефтя-

ной промышленности.

Автор 9 научно-технических статей в российских периодических изданиях. Соавтор книги «СО₂-коррозия нефтепромышленного оборудования».



**Суховерхов
Святослав Валерьевич**

Кандидат химических наук, заведующий лабораторией молекулярного и элементного анализа Института химии Дальневосточного отделения РАН.

Область научных интересов – использование хроматографии и масс-спектрометрии для анализа сложных смесей органических и неорганических соединений природного и техногенного происхожде-

ния, в том числе нефти, нефтепродуктов и реагентов нефтепромышленной химии. Автор более 50 научных публикаций, 2 патентов.

